

ETUDE PAR RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLÉAIRE DES COMPLEXES DONNEUR – ACCEPTEUR

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

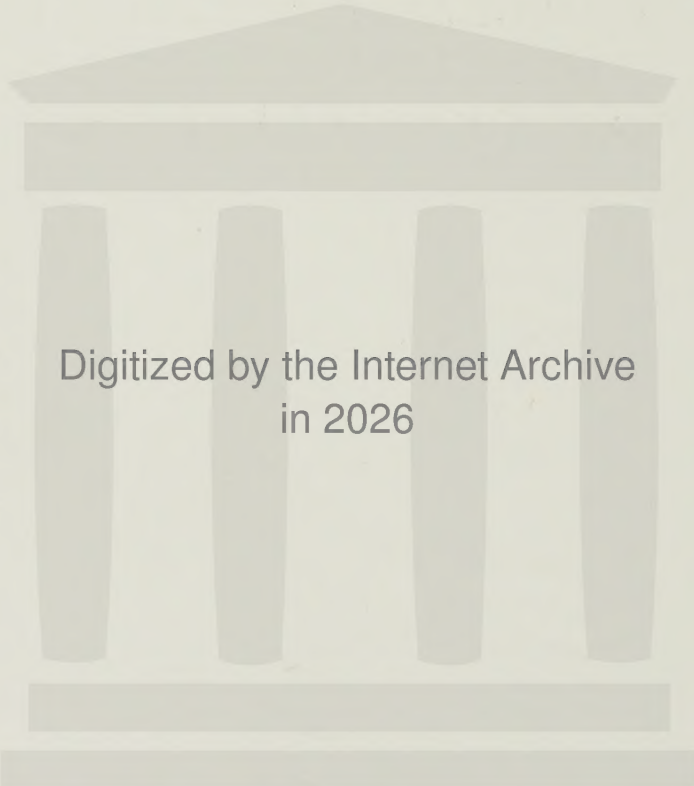
Soussane ARDJOMANDE

de

L'Iran

THÈSE No 1656

Genève
Service Rapide Offset
1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ETUDE PAR RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLÉAIRE DES COMPLEXES DONNEUR – ACCEPTEUR

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Soussane ARDJOMANDE

de

L'Iran

THÈSE No 1656

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur E.A.C. Lucken, directeur de thèse et d'une Commission composée des professeurs B. Susz (Département de chimie physique - Genève) et M. Leroy (Département de chimie minérale et structurale - Strasbourg) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 17 avril 1974

Le doyen:
Prof. *Jean Muller*

Thèse No 1656



A Pēdar, à Madar

A Aghadjoun, à Mamadjoun

A ceux qui me sont chers

Je tiens à exprimer au professeur E.A.C. Lucken ma profonde gratitude pour la patience avec laquelle il m'a guidée tout au long de ces années. Ses précieux conseils ont éclairé les étapes successives de mon travail et m'ont initiée à l'esprit de recherche.

Je voudrais également exprimer ma sincère reconnaissance au professeur B.-P. Susz pour sa constante sollicitude, pour l'attention qu'il a bien voulu porter à la lecture du manuscrit et pour ses **observations très utiles**.

Je désire enfin remercier le professeur M. Leroy, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse, de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail et des encourageantes discussions qu'il a suscitées.

TABLE DES MATIERES

	<u>page</u>
I- <u>INTRODUCTION</u>	1
II- <u>ELEMENTS THEORIQUES</u>	3
A. APERCU HISTORIQUE	3
B. PRINCIPE DE LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE	4
B.1 Cas particulier d'un gradient de champ électrique à symétrie axiale	7
B.2 Cas général d'un gradient de champ électrique sans symétrie axiale	11
C. INTERPRETATION DES SPECTRES DE RESO- NANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE	17
D. EVALUATION DU GRADIENT DE CHAMP ELEC- TRIQUE. METHODE DE TOWNES ET DAILEY	23
E. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FREQUENCE RQN	29
III- <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	36
A. PRODUITS UTILISES	36
B. METHODES D'INVESTIGATION- APPAREILLAGES UTILISES	39
B.1 Analyse microchimique	39
B.2 Spectromètre de résonance magnétique nucléaire	39
B.3 Spectromètre infrarouge	40

	<u>Page</u>
B.4 Spectromètre de résonance quadripolaire nucléaire	41
B.5 Appareil et marche à suivre pour l'étude de température	45
C. METHODES DE PREPARATION	47
C.1 Précautions générales pour la préparation des complexes	47
C.2 Méthodes de préparation des composés d'addition avec le BCl_3	55
C.3 Méthodes de préparation des composés d'addition de pyri- dines chlorées avec diffé- rents acides de Lewis	58

IV -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

<u>INTERPRETATION ET DISCUSSIONS</u>	61
A. GENERALITES SUR LES COMPOSES D'AD- DITION AVEC BCl_3	61
A.1 Trichlorure de bore	62
A.2 Composés d'addition avec le trichlorure de bore	64
A.2a Effet de la formation de complexe sur les fréquences de résonance du ^{35}Cl de BCl_3	66
A.2b Effet de la formation des composés d'addition avec le trichlorure de bore sur les différents atomes de ^{35}Cl du donneur	77
A.2c Composés d'addition de BCl_3 avec certains nitriles	84

	<u>page</u>
B. COMPOSES D'ADDITION AVEC LE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE.	89
C. COMPOSES D'ADDITION FORMES AVEC DES CHLOROPYRIDINES ET DIVERS ACIDES DE LEWIS	99
D. ETUDE DE LA FREQUENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	102
E. CALCUL THEORIQUE PAR LA METHODE CNDO APPLIQUE AUX CHLOROPYRIDINES	126
E.1 Méthode CNDO	126
E.2 Discussion des résultats	131

V- <u>CONCLUSION</u>	145
----------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	147
---------------	-----

I. INTRODUCTION

Les composés d'addition formés par l'union de deux molécules neutres dans un rapport stoechiométrique et cristallisés en réseaux ordonnés sont connus depuis longtemps. L'exemple classique est l'ammoniaque-trifluorure de bore, préparé en 1809 par Gay-Lussac /1/ et étudié par Davy /2/.

La nature de cette union, une liaison dative entre un donneur (D) d'une paire d'électrons et un accepteur (A) a été le sujet de nombreuses investigations. A l'Institut de Chimie-Physique de Genève, Susz et ses collaborateurs /3/ ont entrepris des recherches basées sur l'étude des spectres infrarouges d'une série de composés formés de divers acides de Lewis et de donneurs électroniques porteurs de groupe carbonyle (cétones, chlorures d'acides carboxyliques, esters, aldéhydes et quinones).

Dans ces composés, suffisamment stables pour pouvoir exister à l'état solide ou en solution, le déplacement électronique intramoléculaire du donneur vers l'accepteur exerce une influence considérable sur le spectre de vibration du composé d'addition, et la présence de la liaison covalente dative entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et l'atome central de l'acide de Lewis se traduit dans chaque cas par l'abaissement de la fréquence carbonyle en spectroscopie infra-rouge (IR). Ceci a été confirmé récemment par la détermination des structures cristallines des composés en question /4/.

La méthode de l'infra-rouge étant essentiellement limitée aux donneurs contenant les groupes (C=O) ou (C=N), nous nous sommes proposés de poursuivre l'étude des composés d'addition en choisissant comme méthode d'investigation la spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (R.Q.N.), encore peu appliquée à ce domaine, ce qui nous permet d'étudier d'autres atomes ou groupes donneurs. Les composés du type transfert de charge ont depuis longtemps été étudiés par diverses méthodes spectroscopiques, thermodynamiques et autres méthodes

physiques ; mais les premières expériences de R.Q.N. faites sur ce sujet datent de 1953, lorsque Dehmelt /5/ étudia les fréquences de résonance de l'isotope ^{35}Cl dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{SnCl}_4$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$. Etant donné le rapport direct qui existe entre la constante de couplage quadrupolaire déterminable expérimentalement, et la distribution de charges électroniques autour du noyau considéré, la spectroscopie R.Q.N. est un outil de choix pour l'étude du transfert de charge intermoléculaire dans l'état solide.

Dans une première partie, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la complexation sur la résonance de ^{35}Cl des composés formés par le trichlorure de bore (BCl_3) et une série de donneurs organiques, en observant aussi bien la fréquence de résonance du ^{35}Cl "organique" (c'est-à-dire des atomes de chlore appartenant à la partie organique du composé formé), que celle du groupe BCl_3 .

Dans une seconde partie, nous avons maintenu le donneur fixe, pour étudier d'une part la perturbation produite par la complexation sur le ligand lorsque l'accepteur varie, et d'autre part cette perturbation sur les divers atomes du donneur.

Toutes les fréquences ont été mesurées à au moins deux températures différentes et une étude plus détaillée a été entreprise chaque fois qu'un phénomène particulier se présentait. Nous nous sommes également basés sur la variation de la fréquence en fonction de la température pour étudier le mouvement de rotation du groupe $-\text{RCl}_3$ ($\text{R}=\text{B}; \text{C}$) dans les composés 2-3-, et 4-chlorotrichlorotoluène et 2-3-et 4-chloropyridine. BCl_3 .

Parallèlement, nous avons appliqué les méthodes de calculs théoriques d'orbitales moléculaires à nos composés, puis comparé la structure électronique qui en découle avec nos résultats expérimentaux.

II. ELEMENTS THEORIQUES

A- APERCU HISTORIQUE

C'est au cours de l'année 1935 que des perturbations sont décelées pour la première fois dans la structure hyperfine des spectres optiques de certains atomes. Ces perturbations, observées dans des phénomènes d'interaction purement magnétique, décomposent la raie de résonance en plusieurs composantes dont le nombre dépend du noyau étudié. Le premier cas, observé par Schuler et Schmidt /6/, est l'euporium. Ceci amène la même année, Racah et Casimir à introduire la notion de moment électrique quadripolaire nucléaire, et en 1936 Casimir /7/ établit la théorie de l'interaction électrique entre les charges électroniques et nucléaires. Dès lors le couplage quadripolaire est détecté et mesuré sur la structure fixe des spectres de rotation pure, de résonance paramagnétique électronique et de résonance magnétique nucléaire. Ce n'est qu'en 1950 que Dehmelt et Krüger /8/ observent pour la première fois directement les fréquences de transitions quadripolaires, et, en absence de tout champ magnétique externe, ils détectent la résonance quadripolaire "pure" des noyaux ^{35}Cl et ^{37}Cl du transdichloroéthylène à l'état cristallin.

Dans les sections suivantes, nous avons développé brièvement cette interaction électrostatique entre le noyau et son environnement électrique. Tout au long de l'exposé théorique qui suit, nous avons essayé de nous limiter uniquement aux principes et aux développements nécessaires à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

B- PRINCIPE DE LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE

Le noyau atomique, constitué par un ensemble de protons et neutrons, est souvent doté d'un mouvement de rotation autour d'un axe. On peut alors lui associer un vecteur moment cinétique, noté I et mesuré en unités de $(\hbar = h/2\pi ; h, \text{ constante de Planck})$. I , appelé le "spin" du noyau, est un multiple entier de $\frac{1}{2}$. Les états du spin nucléaire étant quantifiés selon un axe de repère externe, les composantes m_I du vecteur spin ne peuvent prendre que l'ensemble des valeurs discrètes. $+I, (I-1), \dots, -I$. m_I est dit nombre quantique de spin nucléaire.

La répartition spatiale des charges électriques à l'intérieur du noyau n'est pas toujours de symétrie sphérique. Cependant l'expérience montre /9/ que le noyau possède un centre de symétrie et un axe de révolution, appelé axe de spin, passant par ce centre, et que le moment dipolaire électrique nucléaire est nul. La répartition des charges nucléaires est représentable par un ellipsoïde de révolution. Le moment quadripolaire nucléaire eQ (où e est la charge élémentaire et Q une grandeur caractéristique du noyau) mesure l'écart de la répartition ellipsoïdale par rapport à une répartition sphérique.

Un noyau de moment quadripolaire non nul, placé dans un champ électrique non uniforme, subit un couple de torsion tendant à aligner son moment de spin dans la direction du gradient de ce champ électrique. Il en résulte un mouvement de précession des axes de spin autour de cette direction $\hat{z}$. (Fig. II-B.1)

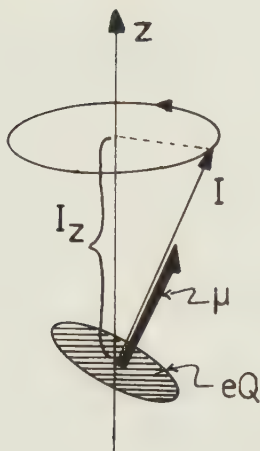


Fig. II-B.1: Précession d'un noyau quadripolaire dans un gradient de champ électrique (selon Dehmelt /10/).

Pour exprimer d'une manière quantitative la fréquence RQN provenant de ce mouvement de précession, il faut tout d'abord définir avec une plus grande précision le moment quadripolaire nucléaire (eQ) et le gradient de champ électrique (eq).

Considérons d'abord l'énergie électrostatique E_n d'un élément de charge $\rho_n(\vec{r}) d\tau_n$, où $\rho_n(\vec{r})$ est la densité de charge nucléaire en $\vec{r}$, et $d\tau_n$ l'élément de volume considéré, et soit $V(\vec{r})$ le potentiel créé par les charges extérieures au noyau :

$$E_n(\vec{r}) = \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau_n \quad (\text{II-1})$$

L'énergie totale est donnée par l'intégrale de cette fonction sur tout le volume nucléaire. Le potentiel V n'est pas forcément uniforme. Développons-le en série de

Taylor, en fonction de r (l'origine est choisie au centre de gravité des charges), et substituons ce développement dans (II-1.); l'énergie prend alors la forme suivante :

$$E = \left\{ V_0 \int \rho \, d\tau + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial r_j} \right)_0 \int \rho \, r_j \, d\tau + \right. \\ \left. \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_j \partial r_k} \right)_0 \int \rho \, r_j \, r_k \, d\tau + \dots \right\} \quad (\text{II-2})$$

où l'indice 0 se réfère au centre de masse ($\vec{r}=0$)

Le premier terme du développement :

$V_0 \int \rho \, d\tau$ (où $\int \rho \, d\tau = Ze$ = charge du noyau) est l'interaction monopolaire; il est indépendant de la grandeur, de la forme et de l'orientation du noyau, et ne présente donc pas d'intérêt pour nous.

Le second terme de (II-2), ou le terme dipolaire, représente l'interaction entre le moment de dipôle électrique du noyau et le gradient de champ électrique, et vaut également zéro puisque, comme nous l'avons vu ci-dessus, la fonction $\rho(\vec{r})$ est de symétrie axiale.

Pour des raisons semblables de symétrie les termes octupolaires s'annulent également. Ainsi, il ne reste plus que le troisième terme, représentant l'interaction quadripolaire électrique et les termes d'ordre supérieur aux termes octupolaires. Mais les termes d'ordre supérieur aux termes quadripolaires sont négligeables, comme le montrent également les expériences. En effet, le terme hexadécapolaire n'est plus que le 10^{-8} du terme quadripolaire, donc de l'ordre du cycle par seconde, fréquence bien inférieure aux limites de détection des appareils. Ainsi, avec une bonne approximation (II-2) s'écrit :

$$E = E_q = \frac{1}{2} \sum_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_j \partial r_k} \right)_0 \int \rho \, r_j \, r_k \, d\tau = \frac{1}{2} \sum_{jk} V_{jk} Q'_{jk}$$

(II-3)

$$\text{où } V_{jk} \equiv \left(-\frac{\partial^2 V}{\partial r_j \partial r_k} \right)_0 ; Q'_{jk} \equiv \int \rho(\vec{r}) r_j r_k d\tau$$

$$(r_j ; r_k = x, y, z)$$

C'est le produit de deux tenseurs de second ordre, symétriques par leur définition même et donc diagonalisables. Choisissons le système d'axes (dit système d'axes principal), où $V_{jk} = \delta_{jk} \cdot V_{jk}$. Ainsi les nouveaux éléments diagonaux sont les composantes principales des secondes dérivées du potentiel dans le système principale. Ce système n'est pas forcément le système d'axes principal pour le tenseur Q'_{jk} .

Avec ce choix de système d'axes, (II-3) s'écrit :

$$Eq = \frac{1}{2} \{ Q'_{xx} V_{xx} + Q'_{yy} V_{yy} + Q'_{zz} V_{zz} \} \quad (II-4)$$

Si dans le volume nucléaire, la charge provoquant un gradient de champ est nulle, ainsi que nous le supposons par la suite, les trois composantes V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} ne sont plus indépendantes puisqu'elles doivent satisfaire l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Avant de traiter le cas général, considérons le cas simple d'un gradient de champ électrique de symétrie cylindrique.

B-1. Cas particulier d'un gradient de champ électrique de symétrie axiale :

Si le gradient de champ possède une symétrie de révolution autour de l'axe z , (x, y, z étant le système d'axes

principal du gradient de champ) :

$$V_{xx} = V_{yy} = -\frac{1}{2} V_{zz}$$

La relation (II-4) devient :

$$E_q = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \int \rho (3z^2 - r^2) d\tau$$

Exprimons E_q dans le système d'axes du noyau (X,Y,Z) où Z est l'axe de rotation du noyau (fig. II-B-1). Etablissons d'abord la relation entre ces deux systèmes. Choisissons l'axe Y = y, selon l'intersection des deux plans respectivement orthogonaux à z et Z. Une rotation d'un angle α autour de l'axe y transforme xz en X,Z selon :

$$\begin{aligned} z &= Z \cos \alpha - X \sin \alpha \\ x &= X \cos \alpha + Z \sin \alpha \end{aligned}$$

Donc :

$$\begin{aligned} \int \rho (3z^2 - r^2) d\tau &= \cos^2 \alpha \int \rho (3Z^2 - r^2) d\tau + \sin^2 \alpha \int \rho (3X^2 - r^2) d\tau \\ &\quad - 6 \sin \alpha \cos \alpha \int \rho XZ d\tau \end{aligned}$$

Etant donné la symétrie autour de Z, le dernier terme de cette expression tombe ; et $\int \rho Y^2 d\tau = \int \rho X^2 d\tau$ d'où

$$\begin{aligned} 0 &= \int \rho \{ (3Z^2 - r^2) + (3Y^2 - r^2) + (3X^2 - r^2) \} d\tau = \\ &= \int \rho \{ (3Z^2 - r^2) + 2(3X^2 - r^2) \} d\tau \end{aligned}$$

Notons encore :

$$\int \rho (3Z^2 - r^2) d\tau = eQ'$$

Par ces deux relations, on obtient :

$$\int \rho (3Z^2 - r^2) d\tau = e \left\{ \cos^2 \alpha Q' - \sin^2 \alpha \frac{Q'}{2} \right\}$$

Donc :

$$E_q = \frac{eQ'}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \left\{ \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right\}$$

L'énergie d'un quadripole dans un champ électrique non uniforme dépend donc de son orientation dans l'espace.

Le moment cinétique, donné par l'opérateur vecteur I , est dirigé suivant l'axe Z , ainsi que nous l'avons vu au début du paragraphe (II-B). Sa composante I_z , projetée sur l'axe z a les valeurs propres $m\hbar$, avec m entier, $-I \leq m \leq I$.

Donc :

$$\cos \alpha = \frac{|I_z|}{|I|} = \frac{m}{\sqrt{I(I+1)}}$$

L'énergie devient alors :

$$E_q = \frac{eQ'}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \left\{ \frac{3m^2 - I(I+1)}{2I(I+1)} \right\}$$

Conventionnellement, on définit le moment quadripolaire Q comme la composante effective le long de l'axe z pour l'état d'alignement $m=I$. Donc :

$$Q \equiv Q' \left\{ \frac{3I^2 - I(I+1)}{2I(I+1)} \right\} = Q' \frac{(2I-1)}{2(I+1)}$$

En posant $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 = e_q$, les niveaux d'énergie de l'interaction quadripolaire s'écrivent :

$$E_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3m^2 - I(I+1) \right\} \quad (\text{II-5})$$

Q et q sont conventionnellement mesurés en unités de charges élémentaires. Q a les dimensions d'une surface. Il est de l'ordre de 10^{-24} à 10^{-30} cm² et se mesure souvent en barn

(1 barn = 10^{-24} cm²). D'après sa définition, un noyau allongé par rapport à son axe Z a un moment quadripolaire positif; un noyau aplati, a un moment négatif; et pour un noyau sphérique $eQ = 0$.

D'après (II-5), l'énergie quadripolaire est proportionnelle au produit $e^2 Qq$ ($\frac{e^2 Qq}{h}$ est appelé constante de couplage quadripolaire, exprimée en (MHz)). L'énergie est nulle si Q ou q est de symétrie sphérique. De plus cette expression exige un nombre quantique de spin $I \geq 1$ et montre la dégénérescence double de chaque état énergétique puisqu'à chaque niveau correspondent deux valeurs $+m$ et $-m$ (sauf évidemment au niveau $m=0$ des noyaux de spin entier, qui est simple). on peut prendre les valeurs suivantes :

$$m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$$

Pour la règle de sélection, seules sont permises les transitions induites entre les niveaux d'énergie $E_q(m)$ différant d'un $\Delta m = \pm 1$

$$\frac{E_{\pm m} - E_{\pm (m+1)}}{h} = \frac{\Delta E_q}{h} \nu\{\pm m \rightarrow \pm (m+1)\} = \nu_q$$

où ν_q est la fréquence de résonance quadripolaire "pure" due à des transitions directes entre des niveaux quadripolaires nucléaires. Les écarts ΔE_q correspondent au domaine des ondes herziennes.

Pour ce cas particulier de symétrie cylindrique du gradient de champ électrique, la fréquence de transition est donc

$$\nu_q = e^2 Qq \frac{3}{4I(2I-1)} \{ 2|m| + 1 \} \quad (II-6)$$

avec une seule transition pour $I = 3/2$, entre les niveaux $m = \pm 3/2$ et $m = \pm 1/2$; une transition pour $I=1$ entre les niveaux $m=0$ et $m=\pm 1$, 2 transitions pour $I=5/2$ Ainsi le nombre des transitions est inférieur d'une unité au nombre de niveaux énergétiques et les fréquences de transition sont proportionnelles aux nombres 1,2,3.... pour les noyaux de spin 1/2 entier, et aux nombres 1,3,5,7 ... pour les noyaux de spin entier.

Parmi les atomes les plus étudiés en spectroscopie RQN, nombreux sont ceux qui sont liés aux autres atomes par une simple liaison (Cl, Br, I ...). Dans certains cas, le gradient de champ électrique q , qui est essentiellement dû au cortège électronique de l'atome considéré (ainsi que nous le verrons par la suite), est presque de symétrie cylindrique autour de l'axe de la liaison. On peut alors appliquer la théorie vue ci-dessus. Il est cependant rare que les gradients de champ présentent une symétrie de révolution parfaite autour des liaisons chimiques, et il est nécessaire en général d'introduire un terme correctif traduisant l'écart à la symétrie cylindrique.

B-2. Cas général d'un gradient de champ électrique sans symétrie axiale :

Reprenons nos trois axes principaux correspondant aux trois valeurs principales du gradient de champ. Sans rien perdre en généralité nous pouvons choisir les indices de telle sorte que :

$$|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$$

Le paramètre d'asymétrie η qui donne l'écart à la symétrie de révolution est défini par la relation suivante :

$$\eta \equiv \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \quad (II-7)$$

Il en découle, par l'équation de Laplace

$$q_{xx} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{\eta}{2}\right) q_{zz} ; \text{ et } q_{yy} = \left(-\frac{1}{2} - \frac{\eta}{2}\right) q_{zz}$$

Etant donné le choix d'axes fait plus haut, et puisque $|q_{zz}| = |q_{xx} + q_{yy}|$, q_{xx} et q_{yy} sont de même signe et :

$$0 \leq \eta \leq 1$$

avec $\eta = 0$, si le gradient de champ est de symétrie sphérique ($q_{xx} = q_{yy} = q_{zz}$), ou de symétrie cylindrique ($q_{xx} = q_{yy} = -\frac{1}{2} q_{zz}$) ; $\eta = 1$ si $q_{xx} = 0$ et $q_{yy} = -q_{zz}$.

L'expérience montre que cet écart est très fréquemment faible et que pour $\eta < 0,5$ on peut traiter l'asymétrie du gradient de champ comme une perturbation. L'énergie du moment quadripolaire nucléaire dans un champ électrique de symétrie non axiale pourra être obtenue en partant de l'expression générale (II-4) et en faisant les mêmes raisonnements que précédemment avec :

$$\int_{\text{noyau}} \rho \left(x^2 - \frac{1}{3} r^2\right) d\tau = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left(I_x^2 - \frac{1}{3} I^2\right)$$

$$\int_{\text{noyau}} \rho \left(y^2 - \frac{1}{3} r^2\right) d\tau = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left(I_y^2 - \frac{1}{3} I^2\right)$$

$$\int_{\text{noyau}} \rho \left(z^2 - \frac{1}{3} r^2\right) d\tau = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I^2\right)$$

On obtient :

$$E_q = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \left(I_x^2 q_{xx} + I_y^2 q_{yy} + I_z^2 q_{zz} \right)$$

L'hamiltonien correspondant est :

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} (q_{xx} I_x^2 + q_{yy} I_y^2 + q_{zz} I_z^2) \quad (\text{II-8})$$

où I est l'opérateur du moment cinétique dont les valeurs propres sont $I(I+1)$.

En tenant compte de l'équation de Laplace et de la définition de η donnée par (II-7), l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (2 I_z^2 - (1-\eta) I_x^2 - (1+\eta) I_y^2) = \\ &= \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (3 I_z^2 - I^2) + \eta \left[\frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (I_x^2 - I_y^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

Dans le cas de la symétrie axiale du gradient de champ électrique vu précédemment, les niveaux d'énergie étaient donnés par l'expression (II-5). L'hamiltonien correspondant était donc :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (3 I_z^2 - I^2)$$

La comparaison de $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{H}_1$ montre que le second terme de (II-9) peut être traité comme une perturbation à la symétrie axiale du gradient q //.

Sur le tableau (II-B1), nous avons reporté les fréquences de transition pour les différentes valeurs du spin nucléaire.

D'après ce tableau, il n'existe de solution exacte que pour la fréquence de résonance des noyaux avec un spin $I=1$ et $I=3/2$.

Tableau II-B.1 : Fréquences de transition selon Weiss /12/

$$I = 1 \quad ({}^2D, {}^{14}N)$$

$$\nu_{\pm} = \nu \left(\pm \frac{1}{2} \pm 1 \right) = \frac{3}{4} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \left(1 \pm \frac{1}{3} \eta \right)$$

$$I = \frac{3}{2} \quad ({}^{33}S, {}^{35}Cl, {}^{37}Cl, {}^{79}Br, {}^{81}Br)$$

$$\nu = \left(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

$$I = \frac{5}{2} \quad ({}^{121}Sb)$$

$$\nu_1 = \nu \left(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} \right) = \frac{3}{20} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) (1 + 1,0926\eta^2 - 0,6340\eta^4 + \dots)$$

$$\nu_2 = \nu \left(\pm \frac{3}{2} \pm \frac{5}{2} \right) = \frac{6}{20} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) (1 - 0,2037\eta^2 + 0,1622\eta^4 + \dots)$$

$$I = \frac{7}{2} \quad ({}^{123}Sb)$$

$$\nu_1 = \nu \left(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} \right) = \frac{1}{14} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) (1 + 3,6833\eta^2 - 7,2607\eta^4 + \dots)$$

$$\nu_2 = \nu \left(\pm \frac{3}{2} \pm \frac{5}{2} \right) = \frac{2}{14} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) (1 - 0,5667\eta^2 + 1,8595\eta^4 + \dots)$$

$$\nu_3 = \nu \left(\pm \frac{5}{2} \pm \frac{7}{2} \right) = \frac{3}{14} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) (1 - 0,1000\eta^2 - 0,0180\eta^4 + \dots)$$

Pour les autres noyaux, la fréquence est exprimée par une série de puissances en η . Les premiers termes de cette série (tableau II-B.1) donnent une solution satisfaisante pour des valeurs de η restant inférieures ou égales à 0,5. Ces calculs théoriques montrent que l'asymétrie du gradient de champ électrique produit un effet différent selon que le spin nucléaire est entier ou demi-entier. Les noyaux de spin entier voient la dégénérescence de leurs niveaux énergétiques complètement levée. Le nombre de transitions est donc dédoublé comme on peut le voir sur le tableau (II-B.1) Par ces transitions nous pouvons déduire le paramètre d'asymétrie et la constante de couplage quadripolaire.

En ce qui concerne les noyaux de spin semi-entier, l'asymétrie du gradient de champ ne lève pas la dégénérescence des niveaux mais modifie la valeur des fréquences de résonance et détruit leurs rapports idéaux vus ci-dessus, pour les spins $\geq 5/2$. Donc, comme on peut le voir sur le tableau (II-B.1), par la mesure des rapports entre ces différentes fréquences de transition, on arrive à déduire simultanément le paramètre d'asymétrie et la constante de couplage quadripolaire, sauf pour le cas particulier de $I = 3/2$.

En effet si $I = 3/2$, il existe une seule fréquence de résonance et la simple mesure de cette fréquence ne permet pas de déterminer les deux paramètres. Il faudrait alors obtenir le spectre de décomposition Zeeman de la fréquence avec un monocristal de la substance étudiée. Un champ magnétique externe $\vec{H}$ uniforme (allant jusqu'à 500 gauss) lève la dégénérescence des niveaux $\pm m$ du noyau quadripolaire possédant un moment magnétique nucléaire. Ainsi pour un noyau de spin $3/2$, étant donné que chaque niveau est dédoublé et que toutes les transitions sont permises, la raie unique se sépare en deux paires de raies disposées symétriquement par rapport à la raie non perturbée. Cette décomposition est une fonction du paramètre d'asymétrie et de l'orientation du cristal dans

le champ $\vec{H}$. Cette méthode permet donc de déterminer le paramètre η ainsi que les axes du gradient de champ magnétique. Il existe une autre méthode de détermination du paramètre η , proposée par Morino et Toyama /13/, qui consiste à analyser la forme de l'enveloppe de la raie de résonance quadripolaire d'une poudre cristalline, dans un champ magnétique faible (d'environ 50 gauss). De la structure fine qui est fonction du champ appliqué, on déduit le paramètre d'asymétrie, mais avec une précision généralement inférieure à celle que donne la méthode précédente. Nous ne développerons pas cette partie théorique plus longuement car dans notre cas, les essais de détermination du paramètre d'asymétrie du ^{35}Cl se sont avérés infructueux. En effet, à cause de la sensibilité et de l'instabilité de nos composés, nous n'avons pas pu former un monocristal suffisamment grand pour être étudié par l'effet Zeeman.

Nous avons alors essayé la méthode des poudres, en choisissant les raies les plus intenses, mais là encore, l'intensité n'était pas suffisante pour que la mesure puisse être faite avec une précision suffisante.

C- INTERPRETATION DES SPECTRES DE RESONANCE
QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE.

Dans la première partie, nous avons constaté que l'énergie d'interaction quadripolaire nucléaire (ou la fréquence correspondant à des transitions entre les niveaux quadripolaires) est, à température et pression constantes, fonction des facteurs suivants :

$$E_q = f \left(\frac{e^2 q Q}{h}, \eta, m \right)$$

Notre intérêt réside dans l'information que donnent les fréquences observées sur la distribution des électrons dans le voisinage du noyau considéré et sur la structure moléculaire, d'où l'importance de la détermination de la constante de couplage quadripolaire, puis celle du gradient de champ électrique (q). Or, ainsi que nous venons de le rapporter, pour un noyau donné, la fréquence est également fonction du paramètre d'asymétrie; et comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il est souvent difficile (et il nous a même été impossible avec l'appareil dont nous disposions et les restrictions que nos substances imposaient) de déterminer η . Faute de pouvoir l'évaluer avec exactitude nous l'avons négligé dans l'expression reliant la fréquence et la constante de couplage pour les noyaux $I = 3/2$. Cette approximation semble justifiable si nous considérons les tentatives de détermination grossière de η (par la méthode des poudres, ainsi que par certains calculs théoriques que nous verrons par la suite) qui donnent, pour les ^{35}Cl de nos composés, une valeur de η en général inférieure à 0,1. L'erreur relative introduite sur l'évaluation de la constante de couplage en la prenant égale au double de la fréquence de résonance est inférieure à 0,2%. De plus dans le cas particulier des ^{35}Cl du trichlorure de bore complexé que nous verrons plus loin, le paramètre d'asymétrie est encore plus

petit, avec comme conséquence une erreur de l'ordre du kHz faite sur l'évaluation de la constante de couplage, valeur qui est inférieure à la précision de nos mesures.

Ainsi, la mesure de la fréquence RQN permet d'évaluer la constante de couplage quadripolaire. Pour en déduire le gradient de champ, il est nécessaire de connaître la valeur du moment quadripolaire Q . Cette valeur peut être déduite des mesures des constantes de couplage mesurées dans des systèmes simples où le gradient de champ des atomes est déterminé à partir d'autres paramètres spectroscopiques /14/.

Dans le tableau II-B.2, nous avons reporté les abondances naturelles, les spins nucléaires, les moments magnétiques et quadripolaires nucléaires, ainsi que les rapports isotopiques des moments quadripolaires de quelques noyaux parmi les plus étudiés.

Les valeurs de Q , individuellement, ne sont guère connues avec une meilleure précision que 10%, alors que le rapport des moments quadripolaires de deux isotopes est déterminé avec plus d'exactitude. Si nous supposons que la structure électronique de deux isotopes, contenus dans des constituants identiques est le même, alors ce rapport équivaut à celui des fréquences de la même transition. Cependant ce rapport dépend très légèrement de l'environnement électronique; il varie donc d'un constituant à un autre, et est fonction de la vibration moléculaire due à des variations de température. Les deux raies des deux isotopes ont des intensités en rapport avec leur abondance isotopique. Grâce à ces relations et à la connaissance du rapport des Q des isotopes, on identifie aisément les raies d'isotopes correspondants du spectre.

Ainsi, en général, la valeur obtenue pour la constante de couplage et la valeur peu exacte, de chaque moment quadripolaire ne permettent pas d'évaluer e_q avec précisions. Mais à défaut de la détermination exacte de e_q pour une substance

Tableau II-B.2 : Spins nucléaires, moments magnétiques
et moments quadripolaires électriques.

Noyau	Abondance isotopique (%)	Nombre quantique de spin nucléaire (I)	Moment magnétique (magnétons nucléaires)	Moment quadripolaire électrique Q (barn)	Rapport isotopique <u>isotope léger</u> isotope lourd
^2H	$1,56 \cdot 10^{-2}$	1	0,85738	$+2,796 \cdot 10^{-3}$	
^{10}B	18,83	3	1,8006	+0,074	)
^{11}B	81,17	3/2	2,6880	+0,036	) 2,084
^{14}N	99,63	1	0,40357	+0,016	)
^{33}S	0,74	3/2	0,64274	-0,064	)
^{35}Cl	75,4	3/2	0,82089	-0,080	) 1,26874
^{37}Cl	24,6	3/2	0,68329	-0,063	)
^{79}Br	50,57	3/2	2,0990	+0,332	) 1,19707
^{81}Br	49,43	3/2	2,2626	+0,282	)
^{121}Sb	57,25	5/2	3,3417	-0,531	) 0,78447
^{123}Sb	42,75	7/2	2,5334	-0,681	)
^{127}I	100	5/2	2,7939	-0,785	)

nous pouvons déterminer sa valeur relativement à d'autres. Pour le même noyau dans deux composés différents (et donc avec deux environnements chimiques différents), le rapport des constantes de couplage (ou des fréquences si η est petit) est égal au rapport des gradients de champ électrique correspondants. Regardons de plus près les différents facteurs dont dépend la valeur de $e q$ et l'importance relative de ceux-ci. Soit V , le potentiel créé par une charge ponctuelle $\pm ne$, noyau ou électron, située à une distance r du noyau quadripolaire

$$V = \pm \frac{ne}{r}$$

Alors :

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{n.e}{r} \right) = n.e \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right)$$

où θ désigne l'angle entre le vecteur radial $\vec{r}$, et le vecteur moment cinétique $\vec{I}$. Le gradient de champ électrique résultant sera donc donné par :

$$e q = \left\langle \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{n.e}{r} \right) \right\rangle = n.e. \int \psi^* \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \psi d\tau \quad (II-10)$$

où ψ est la fonction d'onde normée de l'ensemble des charges qui contribuent au gradient de champ.

Quelques remarques découlent de cette expression :

- (1) Dans le cas d'un cristal moléculaire, étant donné le facteur $\frac{1}{r^3}$ dans (II-10), nous pouvons négliger la contribution des atomes non directement liés à l'atome étudié, ainsi que celle des noyaux et électrons extérieurs à la molécule contenant cet atome.
- (2) Comme le montre l'intégrale, la contribution à $e q$ de toute distribution de charge de symétrie sphérique autour du noyau est nulle. C'est le cas pour :
 - les électrons s
 - les électrons des couches atomiques complètes (donc aussi bien les gaz rares que les ions) .

- les atomes occupant un site de symétrie cubique.
- les liquides et les gaz. En effet bien qu'il existe un gradient q par rapport au système d'axes mobiles rattaché à l'édifice moléculaire, la moyenne temporelle de ce q est nulle par rapport à un système d'axes fixes, le mouvement moléculaire étant rapide comparé à la fréquence de résonance.

Ainsi, ce sont les électrons p, d et f des couches atomiques non complètes qui contribuent essentiellement au gradient de champ q . Déterminons leurs contributions relatives.

Soit un électron $2p_z$ (ou $2p_x$ ou $2p_y$), dans le champ du noyau de charge Z . Sa fonction d'onde normalisée est donnée en coordonnées sphériques par :

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \cos \theta$$

De même pour ψ_{2p_x} et ψ_{2p_y}

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \sin \theta \cos \phi$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \sin \theta \sin \phi$$

En calculant eq_{zz} d'un électron $2p_z$ selon (II-10), on obtient :

$$\begin{aligned} eq_{2p_z} &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^5 \iiint \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) r^2 e^{-Zr/a} \cos^2\theta dr = \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^5 \int_0^\infty r e^{-Zr/a} dr \int_0^\pi \cos^2\theta (3\cos^2\theta - 1) \cdot \\ &\quad \cdot \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \\ &= \frac{4}{15} \frac{e}{a} \left(\frac{Z}{2a}\right)^3 \end{aligned}$$

On peut calculer de façon analogue eq_{2p_x} et eq_{2p_y} qui sont égaux si on fait l'hypothèse simplificatrice que q admet l'axe z , l'axe de liaison, comme axe de symétrie. La contribution à q des électrons $2p_x$ et $2p_y$ est :

$$eq_{2p_x} = eq_{2p_y} = -\frac{1}{2} eq_{2p_z} = -\frac{2e}{15} \left(\frac{Z}{2a}\right)^3 \quad (II-11)$$

Considérons à présent les électrons sur les orbitales d , f ... Comme le montre (II-10), q décroît rapidement avec l'augmentation des nombres quantiques n et l . Pour un même nombre quantique principal n , la contribution d'un électron appartenant à une orbitale d ou f est beaucoup moins importante que celle d'un électron de l'orbitale p (le rapport des contributions est inférieur à 10%) /15/ /16/

Ainsi, le gradient de champ électronique est essentiellement déterminé par le nombre d'électrons p d'une couche non pleine; il dépendra de Z^3 comme le montre (II-11), et les fréquences de résonance quadripolaire sont plus élevées pour des noyaux à nombre quantique plus grand. La détermination de la valeur de eq donne donc une estimation de la répartition des électrons p de valence, autour du noyau.

D- EVALUATION DU GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE
METHODE DE TOWNES ET DAILEY

Nous avons vu que l'évaluation de la quantité q exige la connaissance de la distribution de charges, c'est-à-dire des fonctions d'onde des électrons de la molécule. Cependant comme ces molécules sont le plus souvent des molécules polyatomiques pour lesquelles des fonctions d'onde exactes n'ont pas encore été déterminées, nous devons procéder par des méthodes d'approximations permettant de relier les constantes de couplage et la structure électronique des molécules.

Il existe trois groupes de charges électriques qui contribuent à la valeur de q : (1) le groupe des électrons des couches fermées de l'atome comprenant le noyau quadripolaire étudié; (2) le groupe des électrons de valence de ce même atome; (3) le groupe des électrons et des noyaux de tous les autres atomes de la molécule. Ces méthodes d'approximations admettent que seuls les électrons p de la couche de valence incomplètement remplie contribuent de façon significative à q . Décrivons brièvement la méthode semi-empirique donnée en 1949 par Townes et Dailey (17). C'est essentiellement sur elle que nous nous basons pour l'interprétation des résultats obtenus. Cette méthode relie le gradient de champ q aux caractères de la liaison chimique, permettant de déduire de la constante de couplage mesurée le caractère ionique, les populations des orbitales, l'hybridation de la liaison.

La configuration des électrons externes du ^{35}Cl , en tant qu'atome neutre, est la suivante : $3s^2, 3p^5$. Il manque donc un électron p au chlore pour compléter sa sous-couche. Dans l'ion Cl^- , cette condition se trouve être remplie et alors la distribution de charges symétrique rend la constante de couplage nulle. Par contre, pour l'atome de chlore isolé, la constante de couplage atteint la valeur de $-109,6 \text{ MHz}$;

ce cas correspond à celui de l'atome de chlore participant à une liaison covalente pure de type p- σ (en effet, la constante de couplage de la molécule (^{35}Cl)₂ a une valeur très voisine : -108,95 MHz).

Soit à présent une molécule diatomique A-Cl (ou une molécule polyatomique R-Cl où on ne considère que les orbitales du chlore et de l'atome auquel le chlore est lié), pour laquelle la fonction d'onde d'un électron de la liaison est décrite d'après l'approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) par :

$$\psi = a\psi_{\text{Cl}} + b\psi_{\text{A}} \quad (\text{II-12})$$

où ψ_{Cl} et ψ_{A} sont les orbitales atomiques des atomes Cl et A, et où les conditions de normalisation de ψ impliquent :

$$a^2 + b^2 + 2abS = 1 \quad \text{avec } S = \int \psi_{\text{A}} \psi_{\text{Cl}} d\tau$$

La fraction de caractère ionique i (ou le degré d'ionicté) ou le degré de covalence σ de la liaison entre Cl et A (en supposant que le chlore est le partenaire le plus électro-négatif, comme c'est le cas pour tous les composés que nous avons étudiés) est définie par :

$$- \frac{e^2 Q q_{zz}}{e^2 Q q_{\text{at.Cl}}} = 1 - i = \sigma \quad (\text{II-13})$$

où q_{zz} correspond au gradient de champ directeur de l'atome de chlore, en choisissant l'axe z parallèle à l'axe de liaison A-Cl, et $e^2 Q q_{zz}/h$ est la constante de couplage évaluable expérimentalement. ($e^2 Q q_{\text{at.Cl}}/h$) représente la constante de couplage de l'atome de chlore neutre et vaut -109,6 MHz. Grâce à cette expression, la mesure de la fréquence RQN de l'atome de chlore de la substance étudiée permet la détermination du caractère ionique d'une liaison simple, où les

orbitales de la liaison des atomes de chlore sont supposées être de type p pur. Il est possible pour ce cas particulier de déduire, de plus, la population de ces orbitales. Soient n_x , n_y , et n_z les populations respectives des orbitales $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ du Cl; choisissons les axes tels que $eq_x = eq_y = -\frac{1}{2} eq_z$

On a :

$$\begin{aligned} eq_{zz} &= n_x (eq_x) + n_y (eq_y) + n_z (eq_z) \\ &= (n_z - \frac{n_x + n_y}{2}) eq_z \\ &= (n_z - \frac{n_x + n_y}{2}) eq_{at.Cl} \end{aligned}$$

D'où par (II-13) :

$$- \frac{e^2 Qq_{zz}}{e^2 Qq_{at.Cl}} = 1-i = - (n_z - \frac{n_x + n_y}{2}) \equiv Np_z \quad (II-14)$$

Np_z est dit nombre d'électrons p non compensés. On peut définir Np_x et Np_y de manière analogue.

En fait, les orbitales de l'atome d'halogène impliquées dans une liaison chimique ne sont pas nécessairement des orbitales pures. Supposons qu'il y a hybridation; et considérons le cas où l'orbitale atomique ψ_{Cl} prenant part à la liaison σ est une orbitale hybride $s p$, représentée par:

$$\psi_{Cl} = a_s^{1/2} \psi_s + a_p^{1/2} \psi_p$$

Le nombre d'électrons p_z dans l'orbitale liante du Cl (qui était de $(1+i)$ dans le cas sans hybridation), est alors $(1+i) (1-a_s) + 2a_s$, si a_s désigne le degré de caractère s de la liaison hybride, le nombre Np_z d'électrons p non compensés est :

$$\begin{aligned} Np_z &= - \left[(1+i) (1-a_s) + 2a_s - 2 \right] \\ &= (1-a_s) (1-i) \end{aligned} \quad (II-15)$$

Dans le cas de deux noyaux, tous deux susceptibles de résonner, le même facteur d'ionocité intervient dans les fréquences obtenues expérimentalement; il est alors possible de l'éliminer et d'en déduire le taux d'hybridation d'une des orbitales.

Si maintenant l'orbitale hybride est formée d'orbitales s-p-d :

$$\psi_{Cl} = a_s^{1/2} \psi_s + a_p^{1/2} \psi_p + a_d^{1/2} \psi_d$$

où a_s et a_d désignent respectivement le degré de caractère s et d de la liaison hybride; et on a :

$$\begin{aligned} Np_z &= - \left[(1+i) (1-a_s-a_d) + 2a_s-2 \right] \\ &= (1-i) (1-a_s) + a_d (1+i) \end{aligned} \quad (II-16)$$

Jusqu'à présent les deux paires électroniques $3p_x$ et $3p_y$ de l'atome de chlore (ou les "électrons π " puisqu'ils se trouvent dans des orbitales perpendiculaires à la liaison σ) ne formaient pas de liaison double partielle avec A. En tenant compte d'une telle liaison, par (II-14) et (II-15), on a :

$$\frac{e^2 Q_{q_{zz}}}{e^2 Q_{q_{at.Cl}}} = - \left[(1-a_s) (1-i) - \pi \right] \quad (II-17)$$

où π est la fraction de la double liaison . Si une seule des deux orbitales $3p_x$ et $3p_y$ participait à la double liaison π , la liaison du Cl n'aurait plus la symétrie axiale supposée et par (II-7) et (II-14), on aurait :

$$e^2 Q_{q_{zz}} \eta = \frac{3}{2} (n_x - n_y) e^2 Q_{q_{at.Cl}}.$$

D'où :

$$\frac{e^2 Q_{q_{zz}}}{e^2 Q_{q_{at.Cl}}} \eta = \frac{3}{2} \pi \quad (II-18)$$

De ces expressions, on déduit qu'un caractère ionique, aussi bien qu'un caractère hybride (s ou s-d) ou qu'une liaison π réduisent l'interaction quadripolaire et diminuent la fréquence de résonance.

Les valeurs de $e^2 Qq_{zz}$ et quelquefois η peuvent être calculées. à partir du spectre RQN, mais il reste quatre autres paramètres inconnus, i, s, d et π , abstraction faite du facteur dû aux effets de polarisation que nous avons négligé. L'hybridation d, petite comparativement à l'hybridation s-p (elle reste toujours inférieure à 15%) est souvent négligée.

Malgré cela les données de la RQN seules ne permettent pas d'évaluer chacun des autres facteurs. Il faut donc ou bien recourir à une série d'approximations, ou bien utiliser les résultats obtenus grâce à d'autres méthodes. Par exemple, selon Townes et Dailey /18/, l'orbitale atomique d'un halogène a un caractère a_g de 15% lorsque la différence d'électronégativité χ entre l'atome de chlore et l'élément A auquel il est lié est telle que : $\chi_x - \chi_{Cl} > 0,25$ unités sur l'échelle d'électronégativité de Pauling. Si au contraire cette différence est inférieure à 0,25 unités, l'hybridation a_g , toujours selon eux, peut être considérée comme nulle. De même dans une liaison A-Cl où toutes les orbitales π de A et de Cl sont occupées, le caractère π de la liaison peut être négligé, ce qui implique que η est environ nul. Sous ces conditions (II-17) nous donne directement le caractère ionique.

La détermination du facteur i permet également le calcul de la charge nette ρ sur un atome central :

$$\rho = F - Z \quad (I-1) \quad (II-19)$$

où F et Z sont respectivement la charge formelle et le nombre de coordination de l'ion central.

Remarquons que les divers paramètres calculés par la méthode de Townes et Dailey ne doivent pas être pris en

considération d'une manière absolue. Cependant la comparaison des résultats obtenus pour une série de substances d'environnements moléculaires identiques reste valable, et c'est dans ce sens que nous avons appliqué cette méthode pour l'interprétation de nos résultats.

E- L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FREQUENCE RQN

Dès 1951, c'est-à-dire dès les premières détections des transitions quadripolaires pures, Dehmelt et Krüger décèlent l'influence de la température sur la fréquence. Qualitativement ils attribuent cette influence à l'accroissement de l'amplitude des oscillations avec la température, ce qui fait osciller l'axe du gradient de champ électrique autour d'une valeur moyenne, qui elle, détermine la fréquence quadripolaire observable. La fréquence de ces mouvements de vibration ou libration des molécules, ou d'un certain groupe dans la molécule, est beaucoup plus grande que celle de la résonance quadripolaire, en effet :

$$\frac{\nu_{\text{oscillations}}}{\nu_{\text{RQN}}} \sim 10^{12}$$

Le coefficient de température, défini par $(\frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T})$ caractérise la loi $\nu_q(T)$. En général, ce coefficient est négatif comme on peut s'y attendre. Cependant dès les premières expériences faites en RQN /8/ un coefficient positif est trouvé dans certains cas particuliers. Il est justifié comme résultant de l'effet de volume. La théorie de la dépendance entre la fréquence et la température est d'abord élaborée par Bayer /19/ qui suppose que les mouvements de vibration et de pivotement (libration) de la liaison, fonctions de la température, peuvent être assimilés à des mouvements harmoniques. Kushida /20/ généralise cette théorie en y incluant d'autres modes de vibration. Kushida, Benedek et Bloembergen /21/, ainsi que Gutowsky et William /22/, étudient les effets de la température et de la pression sur la fréquence RQN.

Résumons la théorie de Bayer puisqu'elle est à la base de toutes les théories plus générales développées ultérieurement. Bayer déduit sa loi $\nu(T)$ avec les hypothèses suivantes:

- autour du noyau considéré, le tenseur gradient de champ q_{ij} est de symétrie axiale, donc $\eta = 0$.
- dans la molécule, il n'y a qu'un mouvement de pivotement de la liaison chimique incluant le noyau résonnant et, à cause de ce mouvement, q autour de ce noyau diffère de celui du noyau de la molécule au repos (q_{repos}).

Calculons la fréquence ν , fonction de l'angle d'inclinaison θ de l'axe principal maximum de q_{ij} relativement à sa direction d'équilibre. L'hamiltonien général $\mathcal{H}$ d'interaction entre le tenseur gradient de champ et le quadripole nucléaire est donné par :

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left[q_{xx}I_x^2 + q_{yy}I_y^2 + q_{zz}I_z^2 + q_{xy}(I_xI_y + I_yI_x) + q_{xz}(I_xI_z + I_zI_x) + q_{yz}(I_yI_z + I_zI_y) \right] \quad (\text{II-20})$$

(généralisation de (II-8), pour le cas d'un système d'axes orthonormé quelconque). Soit l'axe z dans la direction de l'axe principal maximum du tenseur gradient de champ lorsqu'il n'y a pas de vibration de réseau, et soit l'axe z' la direction lorsqu'il y a vibration. Par l'équation de Laplace pour $\eta = 0$ et une rotation θ des axes, les composantes du tenseur gradient de champ sont données par les relations suivantes:

$$q_{zz} = \frac{1}{2} q_{z',z'}, (3 \cos^2\theta - 1) \approx q(1 - \frac{3}{2} \theta^2), \text{ si } \theta \ll 1$$

$$q_{xx} = \frac{1}{2} q_{z',z'}, (3 \sin^2\theta - 1) \approx q(\frac{3}{2} \theta^2 - \frac{1}{2}), \text{ si } \theta \ll 1$$

$$q_{xz} = -\frac{3}{2} q_{z',z'} \sin\theta \cdot \cos\theta \approx -\frac{3}{2} q\theta, \text{ si } \theta \ll 1$$

$$q_{yy} = -\frac{1}{2} q_{z',z'}$$

$$q_{xy} = q_{yz} = 0.$$

où $q_{z',z'} = q$

et (II-20) s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{8I(2I-1)} \left[(6 I_z^2 - 2 I^2) \left(1 - \frac{3}{2} \theta^2(t)\right) - \right. \\ \left. - 3 \theta(t) \left[(N + N^\dagger) I_z + I_z (N + N^\dagger) \right] + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \theta^2(t) (N^2 + N^{\dagger 2}) \right] \quad (\text{II-21})$$

$$(\text{ avec : } N = I_x + i I_y \quad N^\dagger = I_x - i I_y)$$

Le premier terme de (II-21) (un terme diagonal) décrit la perturbation provoquée par la vibration du réseau sur la fréquence de résonance; les termes suivants (termes non diagonaux) sont reliés à la relaxation spin-réseau.

Supposons que l'angle de rotation θ dépend du temps selon la loi harmonique simple :

$$\theta(t) = D. \sin (2 \pi \nu_t t)$$

La fréquence de vibration ν_t correspond soit à un mouvement de fléchissement intramoléculaire, soit à un mouvement de rotation intermoléculaire, et reste bien plus élevée que la fréquence de Larmor du noyau, qui est de l'ordre de 10^7 à 10^8 sec.^{-1} . Ainsi $\theta(t)$ peut être remplacé par sa moyenne temporelle $\overline{\theta(t)}$, et de même $\theta^2(t)$ par $\overline{\theta^2(t)}$.

Alors les fréquences de transitions induites par un champ magnétique radiofréquence peuvent être déduites de (II-21)/11/.

$$\nu^{(T)}_{(I, m_z \rightarrow m_z - 1)} = \nu_0_{(I, m_z \rightarrow m_z - 1)} \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\theta^2(t)}\right)$$

où ν_0 est la fréquence RQN non perturbée. En égalant l'énergie moyenne d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques quantifiés à l'énergie d'un système en équilibre thermique, on obtient :

$$A 4 \pi^2 v_t^2 \overline{\theta^2(t)} = h v_t \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-h v_t / k T} - 1} \right)$$

où A est le moment d'inertie de la vibration considérée.
D'où, l'équation de Bayer :

$$v(T) = v_0 \left[1 - \frac{3 \hbar}{2 A \omega_t} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_t}{k T}\right) - 1} \right) \right]$$

avec ω , la pulsation de pivotement; T, la température du cristal; $\hbar$ et k, les constantes de Planck et de Boltzmann respectivement.

Kushida, comme nous l'avons vu, admet également d'autres modes de vibration, et tient compte d'un $\eta \neq 0$. Il considère que la température influence la fréquence de résonance par l'intermédiaire de $\theta^2(t)$ et de $q(t)$. Les fréquences de transitions induites étant données par :

$v(T) = \text{constante } \overline{q(t)} \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\theta^2(t)} \right)$, en développant $\theta(t)$ et $q(t)$ en termes de coordonnées normales de vibration :

$$\theta = \sum_i \alpha_i \xi_i + \dots$$

$$q = q_0 \left(1 - \sum_i \beta_i \xi_i + \sum_{ij} \gamma_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \right)$$

(où $\xi_i = \xi^0 \cos \omega_i t$ est la i-ième coordonnée normale de fréquence angulaire ω_i ; et α_i , β_i et γ_{ij} sont des coefficients d'expansion avec $A_i \equiv \alpha_i - \frac{2}{3} \gamma_{ii}$). q_0 est la valeur du gradient de champ électrique dans le réseau rigide, excluant même les vibrations au zéro absolu.

Kushida parvient à l'expression suivante :

$$\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\omega_i^2} \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\hbar \omega_i}{kT}) - 1} \right) \right]$$

Or : $\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} + \frac{x}{12} + O(x^2)$, pour $x \ll 1$:

donc pour $kT \gg \hbar \omega_i$, on a :

$$\nu(T) = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{2} kT \sum_{i=1}^M \frac{A_i}{\omega_i^2} - \frac{\hbar^2}{8kT} \sum_{i=1}^M A_i + \Omega(T) \right]$$

où

$$\Omega(T) = -\frac{3}{2} \sum_{i=M+1}^N \frac{A_i}{\omega_i^2} \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} \right)$$

$\Omega(T)$ représente la contribution des vibrations de haute fréquence à ν . En pratique ce terme peut être négligé /21/. Ainsi :

$$\nu(T) = \nu_0 \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right) \quad (II-23)$$

avec

$$\nu_0 = \frac{eQq}{2I(2I-1)} \quad \left(3 m_z - \frac{3}{2} \right)$$

$$b = -\frac{3}{2} k \sum_{i=1}^M \frac{A_i}{\omega_i^2}$$

$$c = -\frac{\hbar^2}{8k} \sum_{i=1}^M A_i$$

où ω_i est la pulsation du i -ième mode de vibration ;

A_i dépend des moments d'inertie correspondant à ce i -ième mode, ainsi que du paramètre d'asymétrie; la somme porte sur tous ces M modes de vibration; les fréquences au-dessus de 150 cm^{-1} sont en général négligées.

A haute température la fonction $\nu(T)$ se comporte presque linéairement; et aux alentours de la température ordinaire également, sauf pour des molécules de faibles moments d'inertie.

Kushida, Benedek et Bloembergen /21/ démontrent que les paramètres v_0 , b et c sont fonctions du volume puisque q_i, ω_i et A_i le sont. Cependant dans les cristaux moléculaires, l'interaction entre les molécules est suffisamment faible pour que nous puissions négliger la contribution d'une expansion de volume à q . Ainsi le paramètre v_0 est approximativement indépendant du volume, il en est de même des A_i , qui peuvent être calculés à partir des seules dimensions moléculaires /23/. Donc seul le paramètre b dépend du volume par l'intermédiaire des fréquences ω_i du réseau. Des études de spectre Raman de quelques cristaux moléculaires faites par Ichishima /24/ montrent que :

$$\omega_i = \omega_i^0 (1 - g_i T) \quad (II-25)$$

où T est la température du cristal, mesurée à partir d'un point fixe, arbitrairement choisi; les ω_i^0 sont les modes de vibration dans le spectre de fréquence à $T = 0$; les paramètres g_i sont entre $0,0050 \text{ deg}^{-1}$ et $0,0015 \text{ deg}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi :} \quad b &= - \frac{3}{2} k \sum_i \frac{A_i}{\omega_i^2 (1 - g_i T)^2} \\ &= - \frac{3}{2} k \sum_i \frac{A_i}{\omega_i^2} (1 + 2g_i T + \dots) \\ &\approx b_0 + 2b_0 g T \end{aligned}$$

(II-23) devient :

$$v = v_0 (1 + b_0 T + 2b_0 g T^2 + \frac{C}{T}) \quad (II-26)$$

Brown /23/ néglige le terme $\frac{C}{T}$ et obtient ainsi la forme parabolique des courbes $v(T)$. Les courbes expérimentales permettent l'évaluation de g et de b_0 , et dans certains cas, le moment d'inertie peut être calculé. Ce dernier calcul n'est pas toujours réalisable car, dans le cas général de vibration moléculaire ou de vibrations de réseau, il n'est

pas possible de donner une interprétation simple de b . Cependant pour certains modes de vibration A_i peut avoir une signification physique simple, être égal à $(\theta_i)^{-1}$ où θ_i est un moment d'inertie équivalent ; dans ce cas b est proportionnel à la valeur moyenne de $(\theta_i \omega_i^2)^{-1}$.

Parmi les nombreux mouvements moléculaires de l'état solide nous étudierons plus particulièrement celui qui provient d'une rotation interne d'un groupement du type $-RCl_3$ ($R = B$ ou C), autour d'un axe reliant R au reste de la molécule. Pour déterminer l'effet d'un tel mouvement intramoléculaire, nous pouvons supposer que les mouvements de libration du composé rigide sont identiques dans toute la molécule et donc que leurs contributions au coefficient de température restent les mêmes pour tous les atomes de chlore du composé. Alors la différence entre le coefficient de température observé pour le groupement $R-Cl_3$ et celui d'un autre atome de chlore du même composé (qui, étant supposé rigidement attaché à l'édifice moléculaire, ne subit que le mouvement de libration de la molécule dans son ensemble) serait due à ce mode de rotation interne.

III- PARTIE EXPERIMENTALE

A- PRODUITS UTILISES

Donnons la liste des produits utilisés en commençant par les bases de Lewis, puis les acides de Lewis, et en dernier lieu les solvants, par ordre alphabétique et en notant dans chaque cas la provenance du produit, sa pureté, ainsi que la méthode de purification et de conservation, chaque fois que cela sera nécessaire.

acétonitrile, CH_3CN , Fluka "puriss", conservé sur du tamis moléculaire.

acétophénone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, Fluka "puriss", séché sur MgSO_4 anhydre, puis redistillé.

benzophénone, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, Fluka "purum".

chlorhydrate de 4-chloropyridine, $\text{C}_5\text{H}_4\text{ClN.HCl}$, Fluka "purum".

4-chloroacétophénone, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, Koch-Light Laboratories Ltd., "pure", redistillé.

2-chlorobenzonitrile, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$, Fluka "purum".

3-chlorobenzonitrile, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$, Fluka "purum".

4-chlorobenzonitrile, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$, Fluka "purum", resublimé.

chlorométhylméthyléther, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, Fluka, "pract.", redistillé.

chlorométhylméthylsulfide, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$, Fluka, "pract.", redistillé.

2-chloropyridine, $\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N}$, Fluka, "purum".

3-chloropyridine, $\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N}$, Fluka, "purum".

2-chlorotrichlorotoluène, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$, Fluka "pract."

3-chlorotrichlorotoluène, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$, Fluka.

4-chlorotrichlorotoluène, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$, Fluka "pract."

chlorure d'acétyl, CH_3COCl , Fluka "puriss".

chlorure de benzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, Fluka "puriss".

chlorure de cyanogène, ClCN , Fluka.

chlorure de tétraméthylammonium, $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, Fluka "purum", séché sous vide à 100°C .

dichloroacétonitrile, Cl_2CHCN , K&K Laboratories.

- 2,6-dichlorobenzonitrile, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}$, Fluka "purum".
- 1,1-dichlorométhyléther, $\text{CH}_3\text{OCHCl}_2$, Fluka "purum".
- 3,5-dichloropyridine, $\text{Cl}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, Fluka "purum", resublimé.
- 2,6-dichloropyridine, $\text{Cl}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, Fluka "purum", recristallisé.
- 4-méthoxyacétophénone, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, Fluka "purum", recristallisé dans CCl_4 .
- 4-méthylacétophénone, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, Schuchardt, redistillé.
- nitrobenzène, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$, Fluka "puriss", redistillé sur du P_2O_5 .
- sulfure de diphenyle, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, Fluka "puriss".
- 4-picoline, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, Fluka "pract.", redistillé.
- pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Fluka "puriss", redistillé et conservé sur du KOH.
- tétrahydrofuranne, $(\text{CH}_2)_4\text{O}$, Fluka "puriss".
- thioanisole, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$, Fluka "purum".
- trichloroacétonitrile, CCl_3CN , Fluka "purum".
- triéthylamine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, Fluka "purum", redistillé et conservé sur du tamis moléculaire.
- triphenylphosphine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, Fluka "purum", recristallisé dans CH_2Cl_2 .
- acide chlorhydrique, HCl , préparé à partir de H_2SO_4 et NaCl .
- acide perchlorique, HClO_4 , Fluka.
- acide picrique, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, Fluka "puriss".
- acide 4-toluène sulfonique (monohydraté), $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}(\text{H}_2\text{O})$, Fluka "purum".
- acide sulfurique, H_2SO_4 , Fluka "puriss".
- chlorure d'étain, SnCl_2 , Hopkin and Williams Ltd.
- chlorure de mercure, HgCl_2 , Merck.
- iodure de méthyle, CH_3I , Fluka "purum", redistillé, conservé sur Ag.
- pentachlorure d'antimoine, SbCl_5 , Merck "Chromatog."
- trichlorure de bismuth, BiCl_3 , Hopkins and Williams Ltd.
- trichlorure de bore, BCl_3 , Fluka "purum" et Schuchardt.

Les solvants utilisés sont conservés après purification, dans des récipients sous atmosphère d'un gaz inerte, et leur pureté est contrôlée par RMN.

benzène, C_6H_6 , Merck "puriss", redistillé sur P_2O_5 .

chloroforme, CH_3Cl_3 , Merck "analyse", séché sur $CaCl_2$,

conservé à l'abri de la

lumière sur P_2O_5 .

dichlorométhane, CH_2Cl_2 , Fluka "puriss", redistillé sur P_2O_5

et conservé sur du tamis

moléculaire.

éther de pétrole, Fluka "purum", "Ph.Helv.V", séché sur

P_2O_5 , redistillé et con-

servé sur du tamis molécu-

laire.

n-pentane, Fluka "puriss", redistillé sur P_2O_5 et conservé

sur du tamis moléculaire.

tétrachlorure de carbone, Merck "puriss", redistillé sur P_2O_5 .

B- METHODES D'INVESTIGATION - APPAREILLAGES UTILISES

Ces méthodes permettent d'analyser le composé d'addition formé tout en donnant des renseignements supplémentaires dans chaque cas.

B-1 - Analyse microchimique :

L'analyse élémentaire donne la composition stoechiométrique du composé d'addition solide . Elle permet ainsi de vérifier la composition attendue, de déterminer le rapport moléculaire entre l'acide de Lewis et la base et de juger de la pureté du solide formé (l'amplitude de résonance diminue rapidement lorsque la concentration en impuretés augmente . Pour chaque composé, le carbone, l'hydrogène, souvent le chlore et l'azote et quelquefois le soufre et le phosphore ont été dosés* . L'analyse du pourcentage de C et H a été effectuée par la méthode de microanalyse de Pregl. Le chlore a été dosé gravimétriquement par précipitation sous forme de AgCl par Schöniger, l'azote, par la méthode de Dumas, le soufre, par titration avec le barium, et le phosphore, gravimétriquement, par minéralisation par H_2SO_4 , ou par combustion.

B-2 - Spectromètre de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (1H -RMN) ont été observés sur un spectromètre Perkin-Elmer R-12** à 60MHz. Les déplacements chimiques δ sont donnés en p.p.m., par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Ainsi $\delta_{TMS} = 0$, le déplacement chimique observé est :

$$\delta = \frac{H(TMS) - H(\text{observé})}{14092.10^6}$$

* Ces analyses ont été effectuées par Dr. K. Eder que nous tenons à remercier ici.

** Nous exprimons notre reconnaissance au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour son aide financière pour l'achat des spectromètres de RMN et IR

Chaque fois que des réactions entre TMS et les produits utilisés étaient à craindre, nous avons fait nos mesures de δ par rapport au pic satellite du ^{13}C du solvant CH_2Cl_2 situé dans le champ le plus élevé. Puis grâce à un spectre du CH_2Cl_2 et du TMS, nous obtenons le déplacement chimique de la bande satellite du ^{13}C et du CH_2Cl_2 par rapport au TMS, ce qui permet de calculer le déplacement δ du pic observé par rapport au TMS

B-3 - Spectromètre infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été observés à l'aide du spectromètre Perkin-Elmer, type 521, à réseaux optiques. Les solides ont été dispersés dans du nujol ou du polytrifluorochloroéthylène (hostafon). Ces deux milieux dispersifs ont l'avantage que leurs bandes d'absorption propres sont situées hors des régions qui nous intéressent. Les fenêtres utilisées ont été en général des fenêtres de NaCl, permettant de descendre jusqu'à 600 cm^{-1} . Pour certains acides nous avons dû utiliser des fenêtres de CsBr qui permettent l'étude jusqu'à 250 cm^{-1} , mais qui présentent le désavantage d'être extrêmement délicats, étant assez rapidement attaqués par l'humidité atmosphérique et certains des acides utilisés.

Pour les solutions, nous avons employé des cellules de NaCl de 0,1 mm d'épaisseur. Lors de l'enregistrement, 2 cellules furent utilisées : l'une contenant l'échantillon à étudier dans son solvant et la seconde, cellule de compensation, ne contenant que le dissolvant, et servant à éliminer les bandes d'absorption propres du dissolvant. Le spectre d'absorption d'une substance varie selon qu'elle est à l'état solide dispersée dans le nujol ou l'hostafon, ou bien, à l'état dissous dans un solvant approprié. En général, les

les fréquences ω sont plus élevées pour les solutions que pour le solide dispersé. Cependant, les $\Delta\omega$, entre les formes complexée et non complexée restent constants, indépendamment du milieu dispersif, et ce sont ces quantités qui nous intéressent.

B.4 - Spectromètre de résonance quadripolaire nucléaire

L'observation de la résonance en absorption, c'est-à-dire la réalisation d'un couplage direct entre le moment quadripolaire nucléaire et un champ électrique H.F. extérieur exige des gradients de champs électriques trop élevés pour être réalisables dans un laboratoire. Cependant, comme le moment magnétique et le moment quadripolaire nucléaires sont coaxiaux, il est possible de résoudre le problème en couplant le moment dipolaire magnétique du noyau avec la composante magnétique d'un champ extérieur de radio-fréquence. Ainsi l'énergie que la source radio-fréquence accordée transmet aux noyaux provoque les transitions électriques quadripolaires.

Décrivons brièvement le principe du spectromètre à super-réaction basée sur la méthode la plus ancienne et la plus sensible de détection des raies quadripolaires, et qui est celle utilisée dans notre laboratoire. Ce type de spectromètre utilise un oscillateur où les oscillations de radio-fréquence sont périodiquement interrompues par une fréquence de "quench" (voltage périodique appliqué sur la grille du tube de l'oscillateur). Il opère en deux phases : une première fournissant l'énergie nécessaire à l'excitation du système étudié, et une seconde, jouant le rôle de détecteur de toute tension induite provenant de cette excitation. La source excitatrice et la source réceptrice sont donc les mêmes. L'échantillon est placé dans la bobine du circuit oscillant et excité à des fréquences régulières d'une fréquence de quench. La réponse à la fréquence de résonance est donnée pendant la phase la plus sensible à toute tension induite, c'est-à-dire lorsque les oscillations

de radio-fréquence sont coupées. Cette tension induite par le signal donne alors le départ au train d'oscillations suivant; cette amplitude de modulation additionnelle peut être amplifiée, puis détectée. Remarquons encore que les bobines sont isolées par un blindage soigné et protégées contre les interférences R.F.

Dans la première partie de ce travail, les fréquences de résonance quadripolaire ont été observées sur un spectromètre qui avait été construit dans le laboratoire. Ce spectromètre comporte un système de quench interne et utilise une modulation de fréquence et une détection de phase. Les raies d'absorption ont été détectées soit sur un oscilloscope soit, si leur sensibilité trop faible l'exigeait, sur un enregistreur. Elles ont été mesurées avec un fréquence-mètre hétérodyne BC221. Depuis l'acquisition du spectromètre Decca (Fig. III-B.1), les enregistrements ont été faits sur celui-ci. Cet appareil par un changement d'inductances s'adapte à toutes les marges de fréquence requises par les résonances de l'atome de chlore et possède l'avantage d'avoir une sensibilité de détection constante, ce qui n'était pas le cas du premier appareil RQN dont nous disposons. Des trois différentes possibilités de modulation qui existent sur le spectromètre Decca (deux modulations de fréquence et une de Zeeman) nous avons préféré l'utilisation de la modulation Zeeman. En effet, avec celle-ci, seuls les effets produits par le signal RQN sont modulés et il ne s'y produit plus ces réponses piézo-électriques de certaines substances qui rendent impossible le déchiffrement des spectres obtenus avec une modulation de fréquence (comme par exemple dans le cas du chloro-4-benzonitrile).

Le spectromètre Decca permet la suppression des bandes latérales, situées de part et d'autre de la fréquence fondamentale, et provenant du principe même de l'oscillateur à super-réaction. Il nous est alors possible de séparer deux pics distants de quelques kHz seulement, et d'attribuer une

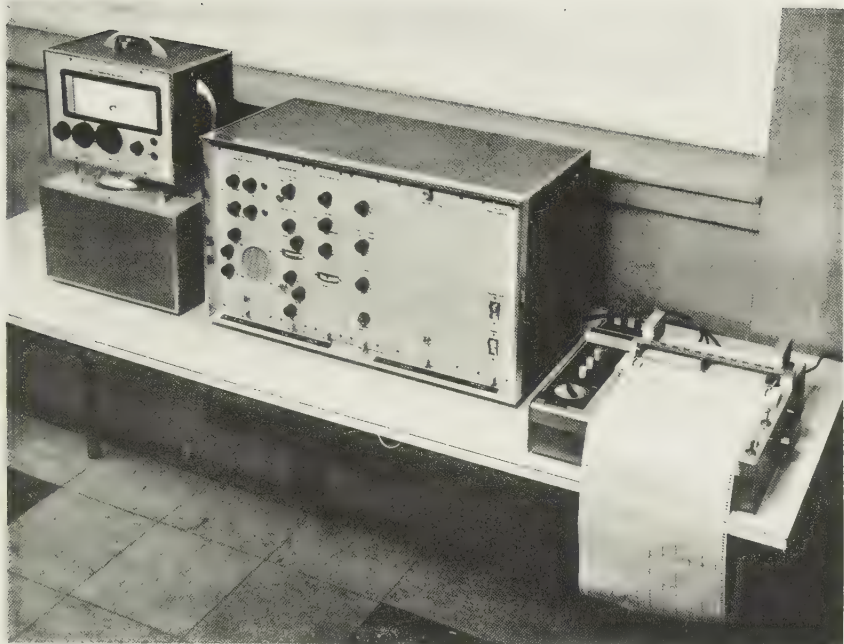


Fig III-B.2 : Spectromètre R.Q.N. Decca

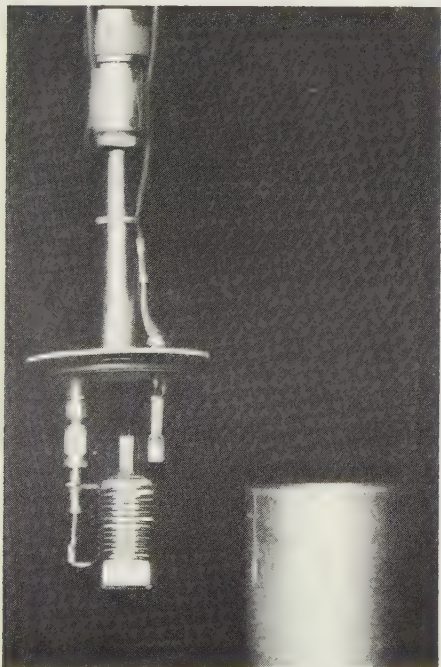


Fig III-B.2 : Sonde contenant
la bobine, l'é-
chantillon, et
le thermomètre
en platine .

plus grande précision aux valeurs déterminées expérimentalement. Un oscillateur cristallin interne contrôle un marquage de fréquences à intervalles réguliers, sur le papier d'enregistrement, et permet ainsi les mesures de fréquences de résonance avec une exactitude de l'ordre du kHz. Cependant pour une plus grande précision et également dans le cas particulier des bobines fabriquées dans le laboratoire et conçues pour des échantillons de grandeurs particulières, nous avons utilisé un compteur de fréquence digital, "Hewlett-Packard". Ainsi plusieurs résultats ont pu être déterminés avec une approximation allant jusqu'à 0,1 kHz, lorsque les pics se trouvaient être suffisamment étroits et intenses.

Citons encore les différents facteurs dont nous avons dû tenir compte lors de la préparation de nos échantillons pour que le rapport signal-bruit de fond soit aussi grand que possible. Un facteur de remplissage optimum est recherché. Ainsi la quantité de substance utilisée normalement étant de l'ordre du gramme nous avons dû souvent recourir à des échantillons de plusieurs grammes pour améliorer un signal trop faible. La substance doit être aussi pure que possible. En effet des impuretés dans la solution ou des défauts dans le cristal peuvent avoir des effets importants sur l'intensité du signal. Il faut encore que cette substance, aussi pure soit-elle, cristallise de manière satisfaisante. En effet, des tensions dans le cristal peuvent élargir le signal, et il est impossible d'obtenir des spectres à partir d'un liquide qui se solidifie sous forme de verre.

Le signal peut également être influencé par un gradient de température à travers l'échantillon ; celui-ci provoquerait l'élargissement du pic de résonance. Il est donc important de travailler à une température aussi uniforme que pos-

sible. C'est pourquoi l'azote liquide, qui bout à 77°K , est souvent utilisé. En effet l'étude de la fréquence à cette température présente encore d'autres avantages: à cette température tous nos composés sont à l'état solide, les amplitudes de vibrations sont petites, le temps de relaxation est en général assez court. Tous nos composés ont été étudiés à cette température, et lorsque l'intensité des raies le permettait, également à la température ordinaire.

Chaque raie de résonance a été mesurée plusieurs fois et c'est la moyenne de ces mesures qui sera présentée. De plus, chaque fois que le signal a été suffisamment intense, les fréquences du ^{35}Cl ont été confirmées par l'enregistrement des fréquences du ^{37}Cl correspondantes.

B.5 - Appareil et marche à suivre pour l'étude de température.

Pour l'étude de la variation de la fréquence de résonance en fonction de la température, l'échantillon de mesure, plongé dans un dewar, a été refroidi à la température de l'azote liquide; puis, ayant vidé le dewar de son azote, nous avons laissé l'échantillon se réchauffer, toujours à l'intérieur de ce dewar. Grâce au grand pouvoir isolant des dewars et à la grande capacité thermique de la sonde, la vitesse d'échauffement était de l'ordre de 1° par minute, ce qui était suffisamment lent pour que le gradient de température produit à travers l'échantillon n'ait pas d'influence gênante sur la largeur de la raie.

Les courbes de température ont été tracées en prenant la moyenne des mesures obtenues avec des balayages de fréquence dans les deux directions; ceci pour éliminer des erreurs de mesure commises par une distorsion du signal due à une constante de temps trop élevée.

L'appareil de lecture, comportant un thermomètre de platine (Fig. III-B.1), est un "Labor Temperatur Regler" KSR-7, de type 1078 A, fabriqué par "P.Meier Electronic". La sonde est soudée dans l'enceinte contenant la bobine et l'échantillon, aussi près d'eux que possible. L'appréciation de la mesure est de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

C- METHODES DE PREPARATION

C.1 - Précautions générales pour la préparation des complexes.

La plupart des acides de Lewis (BCl_3 , SbCl_5 , BiCl_3 ...) et certaines bases (les pyridines, le tétrahydrofuranne, le chlorure de tétraméthylammonium, chlorure d'acétyle ...) sont sensibles à l'humidité de l'air, s'hydrolysent et se décomposent rapidement à son contact. Pour éviter cet inconvénient, il a fallu effectuer les manipulations dans une atmosphère d'azote, purifié et déshydraté à travers un appareillage de purification comprenant: une colonne de verre contenant du "BTS-Katalysator R.3-11" (provenant de BASF-Badische Anilin-&Soda-Fabrik A.G., à Ludwigshafen am Rhein), solide granulé à base de cuivre pour absorber l'oxygène résiduel. Ce catalyseur peut être de temps à autre réactivé par un passage d'hydrogène : la colonne, entourée d'un fil de platine est chauffée à environ 180°C et alors l'hydrogène réduit ce catalyseur avec formation d' H_2O . Le gaz, exempt d'oxygène, passe ensuite dans une solution de H_2SO_4 concentrée, puis sur de la potasse caustique pure, du silicagel et du pentoxide de phosphore. Une colonne de mercure permet au surplus de gaz de s'y échapper, mais empêche qu'une dépression à l'intérieur de l'appareillage attire de l'air extérieur.

Les récipients ont été lavés, séchés, soumis au vide et remplis de ce gaz purifié. La plupart des manipulations de préparation de complexes ont été effectuées à l'intérieur d'un tel récipient, pendant que le gaz inerte passait de façon continue, permettant l'exclusion de l'air atmosphérique.

Dans chaque cas où les opérations selon un tel processus n'étaient pas possibles, nous avons utilisé la cage à gants, dont l'air était préalablement desséché par circulation forcée à travers un four rempli de silicagel.

L'humidité était alors inférieure à 5%. Pour les cas exigeant une plus grande précaution, nous avons fait circuler pendant une heure ou deux, de l'azote séché, tout en gardant la cage sous un léger vide.

La plupart des composés d'addition solides formés étant sensibles à l'humidité nous les avons conservés dans des tubes scellés sous atmosphère d'azote, et à -20°C . Ainsi préservés, nous n'avons constaté aucun changement notable dans leurs spectres IR et RQN, même après plusieurs mois.

Plusieurs de ces composés d'addition ont été isolés pour la première fois. Pour ceux-ci plus particulièrement nous avons essayé de donner dans les tableaux (III-C-1) et (III-C-2), en plus de l'analyse élémentaire, le point de fusion, l'aspect physique, les spectres RMN et IR, chaque fois que la substance le permettait.

Tableau III-C.1 : Analyse et constantes physiques des composés d'addition de BCl_3 et SbCl_5 .

Composé d'addition *	Etat solide	Analyse élémentaire					$\frac{\% \text{P}}{\% \text{Cl}}$	Données spectroscopiques (IR ou RMN)
		%C	%H	%N	%Cl			
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl} \cdot \text{BCl}_3$ /25/	blanc	cal tr 21,18 21,40	5,33 5,29	6,18 6,04				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ /26/	blanc F=81à83°C	cal tr 33,00 33,12	6,92 7,13	6,41 6,34				
$(\text{CH}_2)_4\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ /27/	blanc F=98à103°C	cal tr 25,38 25,63	4,26 4,38					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{BCl}_3$	blanc (recrist. dans CH_2Cl_2) F=120à127°C	cal tr 56,27 56,70	3,98 4,05			8,17 8,25		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3 \cdot \text{BCl}_3$	blanc (recrist. dans CH_2Cl_2)	cal tr 34,83 35,13	3,34 3,47			13,28 13,25	δ_{CH_3} -non complexé = 2,48 ppm δ_{CH_3} -complexé = 2,84 ppm	

Composé d'addition *	Etat solide	Analyse élémentaire					%P ou %S	Données spectroscopiques (IR ou RMN)
		%C	%H	%N	%Cl			
4-CH ₃ C ₆ H ₄ COCH ₃ . BCl ₃	jaune F=170 à 175°C	cal tr 43,50 43,01	4,18 4,01				ω (C=O) =1670cm ⁻¹ ω (C=O+) =1538cm ⁻¹	
3-Cl.C ₆ H ₄ CN.BCl ₃	blanc	cal tr 33,00 33,87	1,58 1,95	5,49 4,24	55,66 55,28		ω (C=N) =2237cm ⁻¹ ω (C=N+) =2316cm ⁻¹	
4-ClC ₆ H ₄ CN.BCl ₃ /28/	blanc	cal tr 33,00 33,51	1,58 1,78	5,49 5,61			ω (C=N) =2235cm ⁻¹ ω (C =N+) =2310cm ⁻¹	
2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ CN. BCl ₃	blanc	cal tr 29,07 29,35	1,04 1,13	4,84 5,11	61,29 60,74		ω =2234cm ⁻¹ ω (C=N) =2313cm ⁻¹ ω (C=N+)	
C ₅ H ₅ N.BCl ₃ /29/	blanc (recrist. dans C ₂ H ₅ OH) F=114 à 116°C	cal tr 30,60 30,64	2,57 2,61	7,14 7,24				

Composé d'addition *	Etat solide	Données spectroscopiques (IR ou RMN)				
		%C	%H	%N	%Cl	%P ou %S
4CH ₃ -C ₅ H ₄ N.BCl ₃	blanc (recrist. dans C ₂ H ₅ OH) F=130à132°C	cal tr 34,27 34,46	3,35 3,17	6,66 6,67		
2Cl-C ₅ H ₄ N.BCl ₃ /30/	blanc	cal tr 26,03 26,41	1,75 1,84	6,07 6,00	61,45 61,89	
3Cl-C ₅ H ₄ N.BCl ₃ /30/	blanc (recrist. dans CH ₂ Cl ₂) F=127à130°C	cal tr 26,03 26,32	1,75 1,93	6,07 6,25	61,45 61,49	
4Cl-C ₅ H ₄ N.BCl ₃ /31/	blanc	cal tr 26,03 26,15	1,75 1,79	6,07 5,97	61,45 61,48	
2,6-Cl ₂ C ₅ H ₃ N. BCl ₃	blanc	cal tr 22,65 22,78	1,14 1,38		66,84 66,59	

Composé d'addition *	Etat solide	%C	%H	%N	%Cl	%P ou %S	Données spectroscopiques (IR ou RMN)
3,5-Cl ₂ C ₅ H ₃ N. BCl ₃	blanc F=172,5 à 175°C	cal tr 22,65 22,83	1,14 1,24	5,28 5,32			δ _α -non complexé = 8,41 ppm δ _α -complexé = 9,22 ppm δ _γ -non complexé = 7,67 ppm δ _γ -complexé = 8,24 ppm
CH ₃ CN.BCl ₃ /32/	blanc	cal tr 15,18 15,16	1,91 2,05				δ _{CH₃} -non complexé = 2 ppm δ _{CH₃} -complexé = 2,36 ppm
CH ₂ ClCN+BCl ₃ /33/	blanc	cal tr 12,47 12,72	1,05 1,32		73,59 73,06		δ _{CH₂} -non complexé = 4,13 ppm δ _{CH₂} -complexé = 4,26 ppm
CHCl ₂ CN+BCl ₃ /33/	blanc F=169,5 à 172°C	cal tr 10,58 10,52	0,44 0,56	6,17 6,41	78,04 78,25		
CCl ₃ CN+BCl ₃ /34/	blanc	cal tr 9,18 9,30	0 0	5,35 5,20	81,32 81,15		

Composés d'addition *	Etat solide	%P ou %S					Données spectroscopiques (IR ou RMN)
		%C	%H	%N	%Cl		
$C_6H_5COCl \cdot SbCl_5$ /35/	blanc	cal	19,13	1,15			
		tr	19,4	1,56		48,38 48,28	
$C_6H_5COCH_3 \cdot SbCl_5$	jaunâtre	cal	22,96	1,94			$\omega (C=O) = 1684cm^{-1}$ $\omega (C=O^+) = 1550cm^{-1}$
		tr	23,08	2,12			
$4Cl C_6H_4COCH_3 \cdot SbCl_5$	jaunâtre	cal	21,52	1,70			$\omega (C=O) = 1679cm^{-1}$ $\omega (C=O^+) = 1529cm^{-1}$
		tr	21,18	1,55			

(*) : Les composés sans référence n'ont à notre connaissance pas été synthétisés auparavant.

Tableau III.C-2 : Analyse et constantes physiques des composés d'addition de 2-,3-,et 4-chloropyridine.

Composé d'addition (*)	Etat solide	Analyse élémentaire				Réf.
			%C	%H	%N	
$2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	jaune F=88à90°C	cal tr	38,83 38,55	2,32 2,06		/36/
$2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}.\text{HClO}_4$	blanc déliques- cent	cal tr	28,06 28,30	2,35 2,65		
$2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}.\text{BiCl}_3$	blanc F=132à134°C	cal tr	14,00 13,92	0,94 1,21	3,26 3,31	
$3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3\text{I}$	jaune	cal tr	28,23 28,21	2,95 2,76		
$3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	jaune F=146à147°C	cal tr	38,55 38,60	2,06 2,19		/36/
$3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}.\text{SnCl}_2$	blanc F=128à132°C	cal tr	19,81 19,91	1,33 1,48		
$4\text{-Cl C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	jaune F=146à147°C	cal tr	38,55 38,71	2,06 2,03		/37/
$4\text{-Cl C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{HClO}_4$	blanc	cal tr	28,06 28,14	2,35 2,60		
$4\text{-Cl C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{SnCl}_2$	blanc F=143à147°C	cal tr	19,81 19,97	1,33 1,63	4,62 4,52	
$4\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}.\text{HgCl}_2$	blanc déliques- cent F=92à96°C	cal tr	15,59 17,65	1,05 1,32	3,64 4,09	

(*) Nous y avons porté uniquement les composés d'addition suffisamment stables pour permettre l'analyse élémentaire. Ainsi les complexes formés avec H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, HClO_4 trop hygroscopiques pour être analysables, n'y figurent pas.

C.2 - Méthodes de préparation des composés d'addition
avec BCl_3 :

La plupart des composés d'addition formés avec BCl_3 ont été préparés selon la méthode suivante (les quelques cas particuliers préparés selon d'autres méthodes seront décrits à part) : une solution refroidie du ligand dans CH_2Cl_2 , de concentration d'environ 6M, est ajoutée goutte à goutte sous un courant d'azote purifié à une solution de $\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (de concentration légèrement supérieure à 6 M), agitée et refroidie dans un bain d'acétone/dioxyde de carbone. La solution de $\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a été préparée en condensant lentement la quantité voulue de BCl_3 gazeux dans une solution de CH_2Cl_2 refroidie à une température en dessous de la température d'ébullition de BCl_3 ($+12,5^\circ \text{C}$). Le schéma de l'appareillage est donné sur la figure (III-C.1)

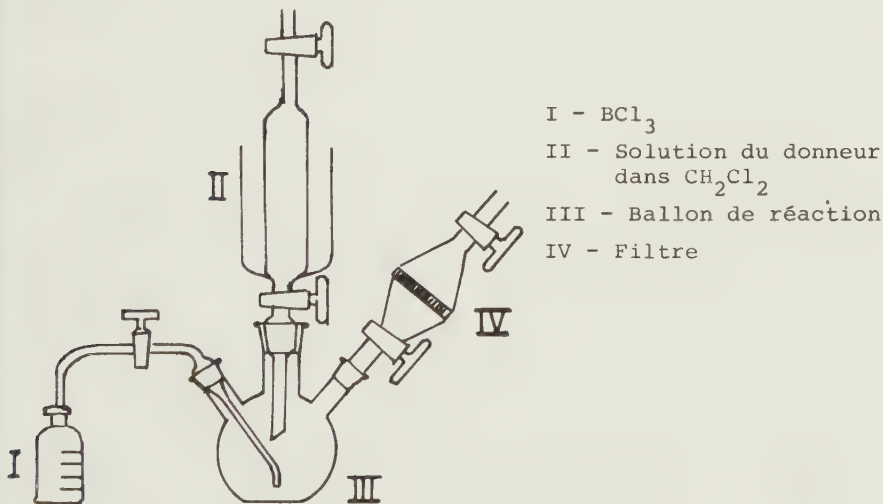


Fig. III.C.1: Appareillage utilisé pour la préparation des composés d'addition avec BCl_3

Remarquons que l'addition s'est faite en ajoutant la base à l'acide pour éviter toute condensation éventuelle. L'éther de pétrole (40° - 60°) préalablement refroidi est alors ajouté à la solution précédente comme agent de précipitation ou de recristallisation, et le tout est agité pendant plusieurs heures, sous un léger vide, en laissant la température remonter graduellement jusqu'à la température ordinaire. Le solide obtenu est alors filtré, lavé avec un mélange éther de pétrole / CH_2Cl_2 dans la proportion 10:1, et séché sous vide.

Le composé 2,6-dichloropyridine- BCl_3 s'est avéré difficile à former, la cause étant probablement l'encombrement de la position ortho par les deux atomes de chlore. Nous avons utilisé un excès de BCl_3 pour forcer la réaction et laissé la solution sous atmosphère d'azote à -20°C , pendant environ un mois, avant de pouvoir isoler le solide.

La préparation du composé d'addition formé entre ClCN et BCl_3 a été légèrement différente puisque c'est la seule base gazeuse à la température ordinaire ($E = -6,9^{\circ}\text{C}$). En faisant passer lentement le gaz ClCN dans la solution $\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ refroidie, ClCN réagit et forme le solide désiré. Le surplus du gaz (qui n'a pas réagi) est évacué vers un piège vide maintenu à la température de l'azote liquide, puis vers un second piège contenant une solution d'éther ou de tétrahydrofurane où il réagira quasi-totalement.

Préparation selon d'autres méthodes :

—Préparation de tétraméthylammonium tétrachloroborate.

Ce sel $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{BCl}_4^-$ a été préparé selon la méthode générale de préparation des tétrachloroborates proposée par Kynaston, Larcombe et Turner /25/. Un cylindre contenant 40 à 80 g. de billes de verre et le $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, est chauffé à environ 100°C sous pression réduite, pendant 15 minutes,

pour enlever toute trace d'humidité. Refroidi à -80°C sous un courant d'azote, du BCl_3 y est distillé en excès par rapport à la quantité de $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ et 30 ml. de chloroforme est ajouté. Le tout, fermé, avec un léger vide à l'intérieur, est agité pendant environ 60 heures, à la température ordinaire. Finalement le solide formé est filtré sous azote, lavé avec CHCl_3 et l'éther de pétrole, et séché sous un courant d'azote sec. Ce solide est stable dans un milieu anhydre et à la température ambiante mais réagit vigoureusement et instantanément avec H_2O .

— Préparation de 4-chloropyridine. BCl_3

La 4-chloropyridine est commercialement accessible sous la forme de son chlorhydrate $\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, qui est un solide très peu soluble dans les solvants habituellement utilisés. C'est pourquoi nous avons essayé d'isoler la 4-chloropyridine en déplaçant le HCl sur une base plus forte, la triéthylamine, pour obtenir $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ solide et la 4-chloropyridine en solution dans le CH_2Cl_2 . Une fois la solution filtrée, la pyridine pouvait être complexée avec BCl_3 .

Bien que la réaction se soit produite (ce fait est confirmé par les spectres RMN), elle n'a pas été totale. Ceci nous a incités à reprendre la méthode de Kynaston, Larcombe et Turner /25/, avec cette fois-ci cinq jours d'agitation, ce qui a permis d'isoler la $4\text{ClC}_5\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{BCl}_4$. Ce solide soumis au vide à la température ambiante perd de façon irréversible du HCl pour donner le produit stable désiré :



- Remarques : Les bases suivantes n'ont pas formé de composés d'addition solides, stables à température ambiante, avec le BCl_3 : le chlorure d'acétyle; le dichlorométhyléther le chlorure de benzoyle; le trans dichloro-2,3-dioxane; le diphenyléther.

Nous n'avons pas pu isoler et conserver le sulfure de diphenyle. BCl_3 déjà mentionné dans la littérature par Palko /27/. Le solide qui se forme devient très rapidement violet malgré les précautions prises. Nous avons attribué cette décomposition rapide en partie à la formation de thianthrène. Cette supposition semble être confirmée par les spectres obtenus. En effet la présence d'un atome ou d'un ion paramagnétique élargit les signaux de résonance quadripolaire, et nous avons noté l'absence des pics RQN et la présence des raies attendues en résonance paramagnétique, correspondant au radical cation de thianthrène /38/.

C-3. Méthodes de préparation des composés d'addition de pyridines chlorées avec différents acides de Lewis:

chloropyridine. BiCl_3 a été préparé en mélangeant des solutions équimoléculaires (0,01 M) de BiCl_3 et de pyridine, avec un excès de pyridine, dans du méthanol. Le tout a été agité pendant quelques jours à une température d'environ 50°C , puis filtré, lavé avec du CH_2Cl_2 et séché.

chloropyridine. SnCl_2 ; chloropyridine. HgCl_2 ; chloropyridine. CoCl_2 ont été préparés à partir de quantités équimoléculaires de pyridine (1,5 ml) et de SnCl_2 (1,5 g.) (respectivement de HgCl_2 , de CoCl_2 avec toujours un excès de pyridine, dans une solution (6ml) de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ à 10%, en agitant et en chauffant jusqu'à ébullition. Le solide formé en refroidissant la solution dans un bain de glace/sel a été filtré et séché sous vide.

- Remarque: CoCl_2 a bien formé le composé désiré, mais ses fréquences RQN n'ont pas pu être décelées, probablement à cause de l'élargissement des pics sous l'effet du moment magnétique élevé du Co.

chloropyridine.SbCl₅, comme d'ailleurs tous les composés d'addition avec SbCl₅, a été préparé en ajoutant goutte à goutte une solution 1 M de SbCl₅ dans CCl₄, à une solution, bien agitée et refroidie dans un bain de glace, de la base dans CCl₄ également et avec une concentration identique. Une fois que le mélange avait atteint la température ambiante, le solide a été filtré et séché sous vide, en évitant tout contact avec l'air, ces composés étant en général très sensibles à l'humidité.

chloropyridine.HCl. Les chlorhydrates ont été préparés en laissant barboter du HCl gazeux dans une solution de pyridine. Le solide a été lavé avec du pentane, filtré et séché.

chloropyridine.H₂SO₄. Les sulfates ont été formés selon la méthode de préparation décrite dans la référence /39/, en ajoutant à 5,7 g. de la base, 2,6 g. d'H₂SO₄ dilué, en léger excès par rapport à la base, tout en agitant et en chauffant à reflux. Des cristaux déliquescents de ClC₅H₄NH⁺. HSO₄⁻ ont commencé à se déposer après 2 à 3 semaines de conservation du mélange à froid. Ils ont ensuite été filtrés et séchés dans un dessiccateur sous vide.

chloropyridine.HClO₄. Les perchlorates ont été formés selon la méthode /39/, en ajoutant 0,05 M d'HClO₄ à 60%, à la base de concentration 0,05 M également, tout en agitant et en chauffant à reflux. Les cristaux ont apparu en refroidissant ce mélange dans un bain glace-sel. Puis une fois filtrés, ces cristaux (déliquescents) ont été séchés dans un dessiccateur sous vide.

chloropyridine.CH₃C₆H₄SO₃H. Selon /39/ une solution aqueuse de l'acide toluène-4-sulfonique (0,25M) a été ajoutée à une quantité équimoléculaire de pyridine. Le mélange a été chauffé à reflux jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

A cette solution a été ajouté du charbon actif; puis la

solution a été filtrée à chaud, et laissée refroidir dans un bain de glace jusqu'à la formation de cristaux (après plusieurs jours). Le solide a été séché dans un dessiccateur sous vide.

Remarquons que selon cette préparation, des composés d'addition ont pu être formés avec le 2-, et 3-chloropyridine, mais pas avec le 4-chloropyridine.

chloropyridine.(NO₂)₃-C₆H₂OH. Les picrates ont été préparés selon /39/ en dissolvant 0,25 ml de la base dans 10 ml d'alcool et en le mélangeant à une solution alcoolique saturée (10 ml) d'acide picrique. Le mélange a été porté à ébullition et les cristaux sont apparus après refroidissement.

chloropyridine.CH₃I. Ces sels d'ammonium quaternaire ont été préparés selon /39/ en mélangeant directement 1 ml de pyridine et 1 ml de CH₃I. Après 5 minutes, ce mélange a été chauffé au bain-marie, puis laissé refroidir dans un bain de glace. Le solide cristallin s'est alors formé, puis a été filtré et séché.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTERPRETATION ET DISCUSSIONS

A. GENERALITES SUR LES COMPOSES D'ADDITION AVEC LE TRICHLORURE DE BORE

De nombreuses études ont été faites sur les composés d'addition dans le but de classer les donneurs et les accepteurs selon leur force. Remarquons cependant, ainsi que Bigorgne /40/ l'a fait, que les échelles établies ne peuvent pas être considérées comme définitives ni valables pour chaque réaction acide - base.

dans les composés d'addition du type $L.BCl_3$, l'atome de bore a un environnement électronique incomplet en termes de la règle d'octet et est prédisposé à agir comme accepteur de paire électronique en présence de molécules L convenables. Un grand nombre de travaux calorimétriques et spectroscopiques ont eu pour but de classer une variété de ces bases de Lewis (L) selon leur force donneur.

Ces études sont basées par exemple, en IR, sur les déplacements des fréquences "stretching" d'une certaine bande d'absorption; ou, en RMN, sur les déplacements chimiques du signal des protons localisés sur le ligand (L) ou du ^{11}B appartenant au groupement BCl_3 des complexes $L.BCl_3$ /41/ /42/. Cependant la plupart de ces méthodes spectroscopiques sont indirectes, et leurs résultats faiblement reliés au paramètre étudié. En effet, selon la technique utilisée, la basicité ou l'acidité d'un composé n'est souvent pas la seule propriété reflétée par la mesure.

Bien qu'encore peu utilisée dans le domaine des complexes, la résonance quadripolaire nucléaire présente de nombreux avantages sur ces méthodes. Son intérêt réside dans le fait que les constantes de couplage sont, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, directement reliées à la distribution de charge. Si nous maintenons dans une série de composés d'addition, l'environnement immédiat du noyau étudié relativement constant, alors les constantes de couplage donnent une mesure de la distri-

bution électronique autour de ce noyau; et cette distribution est liée à la force relative donneur-accepteur des molécules.

Nous avons étudié par RQN des composés du type L.BCl_3 /43/, les approximations inévitables à l'interprétation des constantes de couplage étant alors presque les mêmes d'un composé à un autre.

Avant de commencer la discussion de ces composés, considérons l'acide de Lewis BCl_3 .

A.1 - Trichlorure de bore

Les fréquences RQN de BCl_3 furent déterminées en premier par Livingston /44/ en 1953, qui obtint deux raies séparées de 5 kHz. Une étude plus minutieuse révéla qu'une de ces raies est étroite et faible, et la seconde plus intense et plus large. De plus, cette dernière se décompose en plusieurs raies séparées de 2,8 kHz.

La structure cristalline /45/ démontra qu'il n'y a qu'une molécule par maille élémentaire et trois atomes de chlore équivalents; par conséquent le dédoublement de la raie de résonance doit provenir d'une autre cause. De plus l'interaction dipolaire directe entre les noyaux ^{11}B et ^{35}Cl est trop faible pour l'expliquer. En effet, faisons une estimation grossière de cette interaction magnétique en considérant l'énergie d'interaction du moment dipolaire du noyau résonnant avec le champ magnétique dû à son voisin:

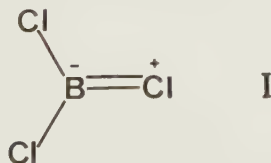
$$\Delta\nu = \mu_{\text{voisin}} \gamma / r^3 \cdot 2\pi$$

Où μ_{voisin} est le moment magnétique du noyau avoisinant; γ le rapport gyromagnétique du noyau résonnant, et r la distance entre les deux noyaux en Å, ainsi:

$$\Delta\nu = \frac{2,689.0,264.10^4}{(1,65)^3 \cdot 2\pi} \mu_N \approx 1,2 \text{ kHz}$$

De même, le calcul théorique d'une interaction indirecte spin-spin laisse prévoir une distribution de raies différente de ce que montre l'expérience. C'est pourquoi Douglass /46/ attribua ce dédoublement à l'effet de vibrations internes de la molécule. Dans BCl_3 , les isotopes ^{10}B et ^{11}B forment deux types de molécules, dans les proportions de 18,8% et 81,2% respectivement. Les fréquences et les amplitudes des modes de vibrations internes sont donc différentes pour $^{10}\text{BCl}_3$ et $^{11}\text{BCl}_3$: la fréquence RQN et l'intensité du ^{35}Cl du $^{10}\text{BCl}_3$ sont plus faibles que celles du $^{11}\text{BCl}_3$; et la décomposition ou l'élargissement de la raie du ^{35}Cl dû à une interaction dipôle-dipôle ou spin-spin est plus faible pour $^{10}\text{BCl}_3$ que pour $^{11}\text{BCl}_3$, puisque le moment magnétique de ^{10}B est plus petit que celui de ^{11}B . (tableau II-B-2). Tout ceci s'accorde bien avec le spectre obtenu par transformée de Fourier de la décroissance libre du ^{35}Cl du BCl_3 observé par Lenk et Lucken /47/, ainsi qu'avec le spectre RQN que nous avons observé sur le Decca (en supprimant les bandes latérales, et avec la modulation de fréquence).

Quant aux liaisons bore-chlore dans ces molécules trigonales et planes, depuis la publication de "The Nature of the Chemical Bond" de Pauling, il a été admis qu'elles comportent un important caractère de double liaison provenant de l'interaction entre les électrons $3p_\pi$ non liants de l'atome de chlore et l'orbitale $2p_\pi$ vide de l'atome de bore. Dans le langage de la théorie de la résonance, ceci implique la contribution de structures telles que (I) à l'état fondamental de la molécule.



Ce n'est qu'en 1971 que ceci a pu être vérifié pour BCl_3 , lorsque Smith et Tong /53/ déterminèrent son paramètre d'asymétrie η ($0,54 \pm 0,02$) par la méthode des poudres de Morino et Toyama. La valeur de η permet le calcul de la constante de couplage quadripolaire : 40,33 MHz, et d'après (II-18):

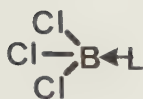
$$\pi = \frac{3}{2} \times 0,54 \times \frac{40,33}{109,7} = 13,2 \%$$

si l'axe z du gradient de champ électrique (qui n'a pas encore été déterminé) coïncide avec la direction de la liaison B-Cl.

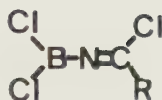
Les orbitales moléculaires de la liaison σ de BCl_3 sont formées d'orbitales s et p. Dans cette molécule de structure trigonale et plane l'atome de bore a une hybridation sp^2 . Mais lors de la complexation, la partie BCl_3 du composé formé a une configuration approximativement tétraédrale, ainsi que le prouvent les quelques études cristallographiques faites sur des composés d'addition du type L.BCl_3 /48/ /49/, et l'hybridation du bore passe de sp^2 à sp^3 . Par conséquent la liaison $p_\pi - p_\pi$, présente dans BCl_3 entre l'atome de bore et l'atome de chlore, tend à disparaître. Cotton et Létó /50/ ont d'ailleurs trouvé dans l'énergie de cette réorientation du bore passant d'une hybridation sp^2 à sp^3 lors de la formation du composé d'addition, l'explication nécessaire pour justifier le pouvoir relatif des trihalogénures de bore dont l'ordre est : $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Une perte du caractère π augmente la fréquence RQN du ^{35}Cl mais en même temps une augmentation du caractère ionique de la liaison B-Cl diminue la fréquence. Ces deux effets opposés sont les principaux responsables de la fréquence observée de BCl_3 et de ses complexes.

A.2 - Composés d'addition avec le trichlorure de bore

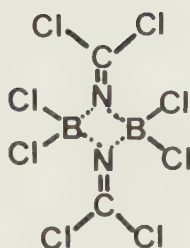
La plupart des composés que nous avons formés avec un donneur et BCl_3 ont été isolés pour la première fois. C'est pourquoi seul un petit nombre d'entre eux a fait l'objet de déterminations structurales. Néanmoins grâce à l'analyse élémentaire, aux déplacements de certaines bandes caractéristiques IR et RMN, et à la RQN, comme nous le verrons avec plus de détails dans les prochains paragraphes, les composés obtenus peuvent être classés suivant deux catégories:



II



IIIa



IIIb

La forme (IIIa) et sa forme dimérique (IIIb), obtenues dans le cas de certains nitriles qui réagissent avec BCl_3 pour donner un produit radicalement différent avec réduction de la liaison multiple du groupement $(-\text{C}\equiv\text{N})$, seront décrites plus amplement dans la section (IV-A-2c). Quant à la forme (II) qui est la forme connue depuis longtemps [51], elle correspond à tous les composés d'addition de BCl_3 , mis à part les quelques nitriles mentionnés ci-dessus. L'étude des fréquences RQN du ^{35}Cl de ces composés d'addition peut être entreprise suivant deux points de vue différents. Dans une première partie (section A-2a) nous considérerons l'effet de complexation sur les fréquences des atomes du ^{35}Cl du BCl_3 , dû à divers donneurs organiques. Dans une seconde partie (section A-2b) nous traiterons son effet sur l'atome de ^{35}Cl contenu dans le ligand. Pour ces composés (où le donneur contient un ou plusieurs atomes de ^{35}Cl) la distinction entre les fréquences enregistrées correspondant aux ^{35}Cl des groupements BCl_3 et celles correspondant aux ^{35}Cl de la molécule organique complexée ne pose pas de problème, car ces deux types de chlore, chimiquement inéquivalents, apparaissent à des fréquences très nettement distinctes. En effet les fréquences de ^{35}Cl qui se trouvent dans la région de 21-22 MHz appartiennent toutes aux groupements BCl_3 , tandis que celles des chlores "organiques" se situent à des fréquences bien plus élevées.

A.2a - Effet de la formation de complexes sur les fréquences de résonance du ^{35}Cl de BCl_3

Pour cette forme (II) monomérique du type 1:1 (que l'analyse élémentaire a dans chaque cas confirmée), nous supposons que lors de la complexation, le BCl_3 plan et trigonal passe à une configuration tétragonale avec le ligand (L) à la quatrième position de coordination; et faute d'informations plus précises sur les structures, nous faisons l'hypothèse que tous les composés de BCl_3 ont cette même configuration.

Dans le tableau (IV.A.1) nous avons reporté les fréquences de résonance quadripolaire des ^{35}Cl du BCl_3 à 77°K, ainsi que les intensités relatives des pics et la moyenne des fréquences $\bar{\nu}$ (la moyenne étant faite en tenant compte des rapports d'intensités entre les raies). Cette détermination du rapport des intensités entre les pics de résonance s'est avérée quelquefois délicate et peut être sujette à des erreurs. En effet des atomes de chlore occupant des sites différents peuvent avoir des temps de relaxation différents, et ce fait peut rendre la comparaison des intensités difficile. D'autre part, le premier appareil de détection utilisé, le spectromètre à super-réaction à quench interne, ne comportait pas de contrôle de sensibilité et le gain changeait au cours du balayage. Même dans le cas du spectromètre Decca (qui, lui, possède un système pour maintenir la sensibilité constante tout au long du balayage de fréquence), le niveau effectif de la radio-fréquence de l'oscillateur change avec la fréquence, ce qui affecte les intensités des signaux.

Au cours de nos études deux autres travaux ont été publiés sur les composés d'addition de BCl_3 : Whitehead et Kaplansky /52/ essayèrent d'interpréter les fréquences de résonance d'un groupe de complexes d'amines et de nitriles par la théorie des orbitales moléculaires CNDO et BEEM- π . Plus tard, Smith et Tong /53/ étudièrent sur 23 composés d'addition la distribution de charge dans les liaisons bore-chlore et établirent une échelle du pouvoir donneur de ces composés. Dans le tableau (IV.A.1) nous avons également reporté quelques-unes de leurs

Tableau IV-A.1 : Fréquences RQN du ^{35}Cl dans les complexes de BCl_3 , à 77°K.

Composé	Fréquence (MHz)	Rapport des intensités	Fréquence moyenne $\bar{\nu}$ (MHz)	Moyenne des $\bar{\nu}$ (MHz) *
BCl_3	21,580 /44/ 21,585			
$(\text{CH}_3)_4\text{N}.\text{BCl}_4$	20,779 21,269	1 3	21,146	21,146
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}.\text{BCl}_3$	21,717 21,790 21,854	1 1 1	21,787	21,787
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2.\text{BCl}_3$	22,085 22,205	1 2	22,165	22,165
$\text{POCl}_3.\text{BCl}_3$	21,57 /53/ 21,72 21,81	1 1 1	21,70	21,70
$\text{Cl}_3\text{C}_2(\text{NH}_2)\text{O}.\text{BCl}_3$	21,053 21,270 21,571	1 1 1	21,298	
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3.\text{BCl}_3$	22,101 22,607	2 1	22,270	21,755
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}.\text{BCl}_3$	21,458 21,819	1 2	21,698	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}.\text{BCl}_3$	21,873 22,138 22,184	1 1 1	22,065	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}.\text{BCl}_3$	20,906 /53/ 21,861 21,880	1 1 1	21,549	21,726
$(\text{CH}_2)_4\text{O}.\text{BCl}_3$	21,041 21,762 21,911	1 1 1	21,571	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3.\text{BCl}_3$	21,35 /53/ 21,75 22,05	1 1 1	21,72	

Composé	Fréquence (MHz)	Rapport des intensités	Fréquence moyenne ν (MHz)	Moyenne des ν (MHz) *
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}.\text{BCl}_3$	21,817 21,933 22,083 22,154	2 1 2 1	21,981	21,982
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}.\text{BCl}_3$	21,75 /53/ 21,92 22,06	1 1 1	21,91	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3.\text{BCl}_3$	21,949 22,054 22,164	1 1 1	22,056	
$(\text{CH}_3)_3\text{NBCl}_3$	21,357 /53/ 21,778	1 2	21,637	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}.\text{BCl}_3$	21,934 22,323 22,380	1 1 1	22,212	
$\text{CH}_3\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,251 22,305	2 1	22,269	22,297
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,384 /52/		22,384	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}.\text{BCl}_3$	22,332 /52/		22,332	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,110 /52/ 22,195 22,272	1 1 1	22,192	
$\text{CH}_2=\text{CHCN}.\text{BCl}_3$	22,308 /52/		22,308	
$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,467 23,169	2 1	22,701	22,384
$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,256 22,331 22,429	1 1 1	22,339	
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,149 22,261 22,383	1 1 1	22,264	
$2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}.\text{BCl}_3$	22,124 22,228 22,243	1 1 1	22,232	

Composé	Fréquence (MHz)	Rapport des intensités	Fréquence moyenne $\bar{\nu}$ (MHz)	Moyenne des $\bar{\nu}$ (MHz) *
$C_5H_5N.BCl_3$	21,565	1	21,748	21,776
	21,797	1		
	21,883	1		
$4-CH_3C_5H_4N.BCl_3$	21,363	1	21,593	
	21,661	1		
	21,754	1		
$2-ClC_5H_4N.BCl_3$	22,275	1	22,399	
	22,462	2		
$3-ClC_5H_4N.BCl_3$	21,311	1	21,824	
	22,080	2		
$4-ClC_5H_4N.BCl_3$	21,561	2	21,590	
	21,649	1		
$2,6-Cl_2C_5H_3N.BCl_3$	20,216	1	21,242	
	20,983	1		
	21,080	2		
	22,045	2		
$3,5-Cl_2C_5H_4N.BCl_3$	21,881	1	22,040	
	21,963	1		
	22,272	1		

(*) C'est une moyenne des fréquences de chaque famille.

fréquences qui complètent nos séries de résultats. Mentionnons encore que les fréquences des quelques complexes, simultanément étudiés par ces auteurs et par nous-mêmes, concordent bien, compte tenu des erreurs expérimentales.

Le premier point frappant qui ressort du tableau (IV-A.1) est la faible étendue des fréquences de résonance du groupe BCl_3 complexé, relativement à la grande diversité des donneurs organiques. En effet, la différence de fréquence entre l'ion BCl_4^- et le composé d'addition formé avec un donneur faible tel le nitrobenzène est de 1 MHz seulement, ce qui représente 4,8 % de la fréquence de l'ion BCl_4^- , alors que la même différence entre l'ion GaCl_4^- et le complexe GaCl_3 . nitrobenzène, calculée à partir des fréquences prises sur le diagramme donné par Tong /54/, est d'environ 14,6 % de la fréquence de l'ion GaCl_4^- (qui vaut 16,1 MHz). Par ailleurs, pour les complexes plans - carrés de dichlorure de Pt ou de Pd, Fryer et Smith /55/ ont noté des variations supérieures à 20 %. On pourrait supposer que ces effets sont dus à la polarisabilité plus grande des métaux lourds - mais l'étendue des fréquences de résonance des composés de formule générale R-CCl_3 est d'environ 3,7 MHz ou de 9,7 % (si on considère par exemple CH_3CCl_3 : 37,829 et 38,052 MHz; et NCCCl_3 : 41,534; 41,666; 41,729 MHz). Mentionnons encore le cas des composés RSiCl_3 , seuls autres à être si peu sensibles à la nature du substituant. Mais le paramètre d'asymétrie de SiCl_4 observé /64/ est anormalement élevé, ce qui peut s'expliquer par une liaison intermoléculaire existant à l'état solide - dans ce cas les résultats observés ne sont pas vraiment représentatifs du groupement isolé $-\text{SiCl}_3$.

Nous ne pouvons poursuivre cette discussion, aussi bien pour nos composés que pour les dérivés de silicium, avant que des mesures de paramètres d'asymétrie et des déterminations de structure détaillées des complexes cristallins aient été faites.

Malgré le manque de sensibilité des fréquences de résonance de ^{35}Cl du BCl_3 relativement à la grande variété des donneurs choisis, nous pouvons essayer d'en déduire le pouvoir donneur relatif des ligands. Comme ces atomes de chlore liés directement à l'atome accepteur d'électrons reflètent la force de la liaison

entre le donneur et l'accepteur, et donc celle des bases de Lewis, on prévoit que plus le donneur électronique est faible, plus ces fréquences sont élevées, et donc moins la liaison est ionique. Ainsi d'après le tableau IV.A.1, l'ion Cl^- possède le plus grand pouvoir donneur électronique, tandis que le 2-chlorobenzonitrile occupe la place la plus basse dans une telle échelle. Bien qu'il existe des similitudes entre l'ordre des fréquences moyennes et celui que Tong /54/ a établi avec ses composés d'addition L.GaCl_3 , l'étendue de ces fréquences est trop faible (1,55 MHz) pour que l'on puisse attribuer une valeur quantitative au pouvoir donneur d'un ligand. En effet la variation notée entre les fréquences de deux donneurs reste souvent inférieure à la marge d'erreur admise sur nos mesures. D'autre part deux facteurs peuvent intervenir dans ces complexes et fausser l'ordre (nous les avons négligés, faute de pouvoir les évaluer). Le premier est le "splitting" causé par des effets intermoléculaires dans le solide. Pour une estimation de ce premier facteur, nous pouvons considérer les composés pour lesquels les trois fréquences de résonance des ^{35}Cl du groupement BCl_3 complexé sont équivalentes pour la molécule isolée, mais non équivalentes à l'état solide. Une telle estimation correspond approximativement à la moyenne des variations de fréquence entre les ^{35}Cl de chacun des composés suivants: $(\text{CH}_3)_4\text{NBCl}_4$: 0,490 MHz; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P.BCl}_3$: 0,137 MHz; $(\text{CH}_3)_3\text{N.BCl}_3$: 0,421 MHz; $\text{CH}_3\text{CN.BCl}_3$: 0,446 MHz; $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN.BCl}_3$: 0,162 MHz; cette moyenne étant de 330 kHz. Le deuxième facteur est le paramètre d'asymétrie que nous avons supposé constant dans tous les complexes— ce qui a permis la comparaison directe des constantes de couplage quadripolaire. C'est pour ces raisons que nous avons attribué une plus grande validité à l'échelle basée sur la classification des moyennes des fréquences de tous les composés d'addition ayant en commun le même groupement donneur. Ces moyennes sont reportées dans la cinquième colonne du tableau IV.A.1 et permettent d'établir l'ordre suivant:

Cl^- > POCl_3 > éthers > cétones > pyridines > phosphine > amines > thioéthers > dérivés nitrés > nitriles aliphatiques > benzonitriles.

Notons encore la similitude constatée entre les benzonitriles et les pyridines complexés, dans le classement selon l'emplacement du substituant chlore dans la partie organique. En effet on obtient l'échelle suivante pour les benzonitriles. BCl_3 ($\text{PhCN} \cdot \text{BCl}_3$) :



et pour les pyridines. BCl_3 (PyBCl_3) :



Le cas du $2,6\text{-Cl}_2\text{Py}$ est intéressant par l'étendue exceptionnellement grande de ses fréquences (1,8 MHz), et par sa fréquence moyenne, inférieure à celle du 2-ClPy . Ces deux faits peuvent respectivement révéler une distorsion appréciable du groupe BCl_3 par rapport à une symétrie C_{3v} , et un affaiblissement de la liaison bore-azote, dû à l'effet stérique des deux atomes de chlore adjacents.

Si nous attribuons le manque de sensibilité de ces fréquences du chlore au fait qu'il n'est pas directement impliqué dans la liaison entre l'atome donneur d'électrons et l'accepteur, notre intérêt se porte tout naturellement vers la détermination des constantes de couplage quadripolaire de l'atome de bore ^{11}B , qui est l'atome accepteur, et donc impliqué directement dans la liaison dative. L'abondance naturelle du noyau de ^{11}B , de spin $I=3/2$, est de 81,2 %. Il a un moment magnétique élevé (de 2,6880 magnétons nucléaires) et un moment quadripolaire considérable (de $3,55 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$). Les fréquences de résonance quadripolaire du bore tétracoordonné n'ont jamais pu être mesurées en résonance quadripolaire pure car elles sont trop faibles /66/. Cependant lorsque la constante de couplage est trop petite, il est souvent possible d'obtenir l'information désirée, à partir des expériences de RMN, en traitant les effets quadripolaires comme des perturbations des interactions purement magnétiques. Pour un noyau $I=3/2$ dans un solide polycristallin, la présence d'un couplage quadripolaire dont la valeur n'est pas trop élevée par rapport à la fréquence de Larmor, provoque

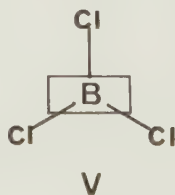
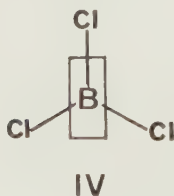
l'apparition de deux satellites de faible intensité, séparés par $\frac{1}{4} \frac{e^2 q Q}{h}$ et distribués de part et d'autre de la raie centrale /67/. Quand ce couplage est trop grand, l'intensité des satellites devient trop faible pour être observée mais la raie centrale s'élargit grâce à des effets de second ordre et permet la détermination de la constante de couplage /68/. Malheureusement les essais que nous avons effectués sur nos échantillons solides grâce à un appareil de RMN Varian à basse résolution n'ont pas donné les résultats recherchés, car l'appareil comportait une sonde en verre contenant de l'oxyde de bore, et résonnant dans la région qui nous intéressait. Ce signal était suffisamment intense pour gêner toute interprétation et mesures valables sur nos complexes.

Pour suppléer le peu de détermination structurale trouvée dans la littérature sur ces composés d'addition, il est intéressant d'étudier la disposition spatiale du groupement BCl_3 , d'après la répartition des raies dans les spectres RQN. De la théorie RQN il découle que si dans un solide des atomes de chlore occupent des positions non équivalentes - c'est-à-dire s'il est impossible de passer d'une de ces positions à une autre par une opération de symétrie du groupe spatial du cristal -, alors il y a multiplicité dans les raies observées. La non-équivalence peut provenir de deux situations différentes : d'une part lorsque les noyaux étudiés occupent des positions différentes dans la molécule considérée; d'autre part lorsque ces positions, bien qu'équivalentes dans la molécule isolée, diffèrent dans la maille cristalline. De tout ceci résulte un nombre de raies égal au nombre de sites chimiquement différents.

Ainsi en partant de la supposition que tous les complexes mentionnés dans le tableau IV.A.1 sont essentiellement des composés monomériques du type 1:1, dans lesquels la partie comprenant le groupement BCl_3 conserve son identité, nous aboutissons à la conclusion qu'il y a en général trois (ou un multiple entier de trois) fréquences distinctes dans la région de 21 MHz, ce qui est le cas pour la majorité des composés

formés. Cependant pour certains composés dont le ligand organique a un axe de symétrie d'ordre trois (comme par exemple la triphénylphosphine, la triméthylamine ou l'acétonitrile), on pourrait concevoir qu'il n'y ait qu'une seule fréquence de résonance de ^{35}Cl . Ceci exigerait évidemment qu'un tel axe soit encore présent dans l'état solide. Remarquons qu'un tel résultat pourrait également provenir d'une libre rotation du groupement BCl_3 autour de l'axe de la liaison entre l'atome de bore et le ligand, mais une rotation rapide autour de l'axe diminuerait la fréquence d'environ 2/3. D'après le tableau IV-A.1, ce phénomène n'a été observé pour aucun des composés étudiés à la température de 77°K , bien que pour le triphénylphosphine. BCl_3 et l'acétonitrile. BCl_3 les trois fréquences soient très proches. L'étude cristallographique de l'acétonitrile. BCl_3 , faite par Swanson, Shriver et Ibers /69/ indique d'ailleurs que la molécule a une symétrie C_{3v} presque parfaite et qu'il existe quatre molécules équivalentes par maille élémentaire.

Une répartition des fréquences des atomes de chlore en deux groupes, d'intensité inégale, peut provenir (à moins qu'elle ne soit accidentelle) d'une structure qui possède un plan de symétrie passant par l'atome de bore et par un des ^{35}Cl du groupement BCl_3 complexé (IV).



Une telle configuration peut correspondre aux composés formés avec le nitrobenzène, la 2- ou 3-chloropyridine, le 2-chlorobenzonitrile. Quand le plan de symétrie est un plan nodal d'un système π , la liaison chlore-bore qui se trouve dans ce plan moléculaire n'est plus affectée par l'hyperconjugaison possible

entre la liaison σ et le système π du ligand organique. La différence entre les deux fréquences donne une mesure de l'interaction hyperconjugative qui d'ailleurs, pour ces composés, paraît plutôt petite. Si le ligand possède deux plans de symétrie (ce qui est par exemple le cas de la pyridine et de ses dérivés substitués en position 4), le fragment BCl_3 peut adopter, en plus de la configuration IV, la configuration V, où on trouve également deux résonances seulement. Dans ce cas les trois liaisons bore-chlore peuvent être influencées par l'hyperconjugaison, mais c'est la liaison perpendiculaire au plan nodal du système π qui subit l'interaction maximum.

La présence de trois fréquences pour la triéthylamine. BCl_3 , pour le γ -picoline. BCl_3 , ainsi que pour la pyridine. BCl_3 montre que dans le complexe cristallin aucun des plans de symétrie du donneur n'est conservé.

L'ion BCl_4^- peut servir de référence pour les constantes de couplage quadripolaire des atomes de chlore du groupement BCl_3 . Cet ion isolé est sans aucun doute de symétrie tétraédrale, ce qui impose un paramètre d'asymétrie nul. Supposons en première approximation que les populations n_x et n_y des orbitales 3p, comportant une paire isolée d'électrons, sont numériquement égales à 2,0. La population de l'orbitale p_σ de l'atome de chlore peut alors être calculée à partir de (II-14), basé sur la théorie de Townes et Dailey :

$$n_{p_\sigma} = 2 - \frac{21,15 \cdot 2}{109,74} = 1,61$$

Remarquons qu'il y a peu de doutes possibles sur le signe que nous avons attribué à $e^2 Q q_{zz}$, bien qu'il n'ait pas été déterminé expérimentalement. Nous le supposerons ainsi par la suite. Par (II-19) la charge nette sur l'atome de bore est:

$$\rho_B = 3 - 4(2-1,61) = + 1,44$$

Cet ion BCl_4^- est isoélectronique avec le tétrachlorure de carbone qui a une fréquence de résonance de 40,6 MHz (moyenne entre 16 fréquences). La valeur de la population n_{p_σ} calculée pour cette molécule est de 1,26 et la charge portée σ par l'atome

de carbone est :

$$\rho_C = 4 - 4(2-1,26) = + 1,04$$

La différence entre ces deux valeurs ρ_B et ρ_C est en accord avec les valeurs d'électronégativité relative de l'atome de carbone (2,5) et de l'atome de bore (2). Il est à présent intéressant de comparer la distribution de charge dans l'ion BCl_4^- avec celle de la molécule trigonale-planaire BCl_3 dont la constante de couplage vaut 40,33 MHz et le paramètre d'asymétrie 0,54. Supposons que la population 3p de l'atome de chlore dans le plan de la molécule est de 2,0, alors, par (II-18), la population de l'orbitale $3p_\pi$ est :

$$n_{p_\pi} = 2 - \frac{40,33}{109,74} \cdot 0,54 \cdot \frac{2}{3} = 1,87$$

et finalement la population de l'orbitale $3p_z$ est :

$$n_{p_z} = \frac{2+1,87}{2} - \frac{40,33}{109,74} = 1,57$$

La charge totale sur l'atome de bore du BCl_3 est donnée par :

$$\rho'_B = 3 - 3(2-1,87) - 3(2-1,57) = + 1,31$$

Ce résultat paradoxal, impliquant que la charge positive sur l'atome central augmente lorsqu'on passe d'un atome neutre à un anion, peut évidemment provenir de l'inexactitude de la théorie de Townes et Dailey utilisée ici. Mais pour l'anion tétraédrique, il ne faut pas oublier que les orbitales p des atomes ligands comportant un doublet libre peuvent aussi interagir avec les orbitales p de l'atome central. Supposons que de chaque orbitale $3p_x$ et $3p_y$ de l'atome de chlore, il y a 0,06 électrons transférés ainsi sur l'atome de bore, la population des orbitales $3p_z$ tombe alors à :

$$n_{p_z} = 1,55$$

et la charge sur l'atome de bore devient :

$$\rho'_B = 3 - 4 \cdot 2 \cdot 0,06 - 4(2-1,55) = 0,72$$

Ce résultat est déjà plus en accord avec les valeurs attendues.

La méthode de Townes et Dailey s'avère ainsi utile pour la comparaison des résultats des différents composés; mais si on veut éviter d'aboutir à des conclusions paradoxales, il ne faut pas attribuer une signification absolue aux valeurs des paramètres de liaison qu'elle fournit.

A.2b - Effet de la formation des composés d'addition avec le trichlorure de bore sur les différents atomes de ^{35}Cl du donneur.

Les variations de la densité de charge que nous avons constatées dans la section précédente au niveau de la liaison donneur-accepteur peuvent également se répercuter de manière significative à d'autres niveaux du complexe par des effets inductifs, et souvent à un moindre degré par des effets mésomériques. L'effet inductif est causé par l'électronégativité des partenaires de la liaison, le pouvoir inductif variant en sens inverse de l'électronégativité. Un groupement attracteur d'électrons provoque un accroissement de la constante de couplage quadripolaire de l'atome étudié. L'effet mésomérique ou conjugatif que nous avons déjà vu dans la section précédente, affecte également les fréquences RQN par son effet sur le paramètre π (voir (II-17)) et par sa répercussion sur le paramètre d'asymétrie (d'après (II-18)).

Ainsi l'effet général sur les atomes de chlore du ligand lors de la complexation doit être en premier lieu une diminution du caractère ionique de la liaison carbone-chlore provenant de la charge positive accumulée sur l'atome donneur. En effet les fréquences de résonance du ^{35}Cl dans la série des composés d'addition du type L.BCl_3 se déplacent bien dans ce sens (voir le tableau IV-A.2), puisque dans chaque cas la fréquence de résonance de l'atome de chlore se trouvant sur le donneur L est plus grande pour la molécule complexée que pour la molécule libre.

Tableau IV-A.2 : Fréquences RQN du ^{35}Cl dans les composés d'addition du type L.BCl_3 , à 77°K

Donneur	Fréquences du ^{35}Cl du donneur non complexé (MHz)	Fréquences du ^{35}Cl du donneur complexé (MHz)	Δ (MHz)
$2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	34,194 /56/ /57/	38,572	4,378
$3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	35,238 /58/	37,305	2,067
$4\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	34,739 /58/ 34,748 35,031 35,042	36,585	1,695
$2,6\text{-Cl}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	34,666 /59/	38,500 38,516	3,842
$3,5\text{-Cl}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	35,601 /58/	37,474 37,920	2,096
$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	35,410 /60/ 35,453 35,500 35,541	36,452	0,976
$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	35,248	35,777	0,529
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	35,171	35,852	0,681
$2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}$	36,197 36,238	36,86 37,03 37,12 37,19	0,83
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}^{**}$	30,180 /61/	35,773	5,593
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$	33,104 /61/	37,963 38,031	4,893
$\text{Cl}_3\text{C}_2\text{ONH}_2^*$	38,850 /63 39,478 39,599 39,665 39,817 40,007	40,379 40,850 41,496	1,339

(*) Ce composé a été préparé par Prof. A. Meller, de l'Université de Göttingen que nous tenons à remercier ici.

(**) La fréquence du donneur non complexé est en accord avec celle qui a été déterminée par Lucken, /61/, mais pas avec celles que Hooper et Bray /62/ ont reportées (29,917 et 30,206 MHz).

Dans le tableau IV.A.2, nous avons porté les fréquences du ^{35}Cl du ligand libre ainsi que celles du ligand complexé, et la variation Δ entre ces fréquences, à 77°K ; ceci pour tous les composés d'addition du BCl_3 , mentionnés dans le tableau IV.A.1, qui comportaient également un chlore sur le donneur. Là encore, comme pour certains ^{35}Cl du BCl_3 complexés, la différence de fréquence est quelquefois si faible qu'elle est à peine significative puisque toutes ces fréquences ont été mesurées à l'état solide.

La seconde constatation qui ressort du tableau IV.A.2 est la décroissance régulière des fréquences de résonance dans la série de pyridines lors de l'augmentation de la distance entre le substituant chlore et le point de complexation- ce qui est évidemment la conséquence d'effets inductifs. En fait une étude plus minutieuse révèle que le comportement de ces résultats n'est pas aussi régulier qu'il le semble à première vue : la fréquence de résonance du ^{35}Cl , de spin $I=3/2$, est donnée, comme nous l'avons vu dans le tableau II.B.1 par la relation :

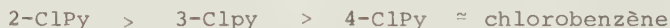
$$\nu_Q = \frac{e^2 Q q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

Malheureusement, le paramètre d'asymétrie d'aucun de ces composés n'est connu. S'il ne dépasse pas de beaucoup la valeur 0,1, ce qui est d'ailleurs vraisemblable, il n'aura pas un effet direct sur la fréquence. Cependant toute asymétrie provient d'un caractère de double liaison partielle entre l'atome de chlore et le noyau pyridine adjacent. Si nous supposons que la population de l'orbitale 3p de l'atome de chlore qui forme la liaison σ est n_σ , que celle de l'orbitale formant la double liaison est de $(2-n_\pi)$, et que celle de la troisième orbitale 3p ayant son axe dans le plan du noyau de pyridine est 2, alors l'analyse habituelle de Townes et Dailey montre que:

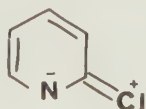
$$\frac{e^2 Q_{zz}}{e^2 Q_{at.Cl}} = -n_{\sigma} - \frac{2-n_{\pi}+2}{2} = -(2-n_{\sigma} - \frac{n_{\pi}}{2}) \quad (IV.1)$$

Là encore, il n'y a presque pas de doutes possibles sur le signe négatif des constantes de couplage quadripolaire et sur l'inégalité $(n_{\sigma} + \frac{n_{\pi}}{2}) < 2$. Ainsi donc, la différence de fréquence entre les molécules libres et les molécules complexées dépend aussi bien du changement de n_{σ} que de celui de n_{π} survenant lors de la complexation. Essayons de voir avec précision l'influence de la position du substituant ^{35}Cl dans les différentes pyridines complexées sur ces deux paramètres n_{σ} et n_{π} .

Dans les pyridines, à cause du caractère attracteur d'électrons de l'atome d'azote, on s'attendrait à un accroissement du caractère de covalence de la liaison carbone-chlore, et donc à une répartition des fréquences des pyridines chlorées selon l'ordre suivant :



Cependant dès les premières études /56/ /58/ sur les chloropyridines, on constate que cet ordre n'est pas respecté; en effet la fréquence de résonance d'un atome de chlore en position ortho par rapport à l'atome d'azote est anormalement basse (34,194 MHz) comparée au chlorobenzène (34,622 MHz) et aux autres pyridines chlorées (3-ClPy : 35,238 MHz; 4-ClPy : 34,890 MHz). On attribue cette anomalie de 2-ClPy au caractère double plus accentué de la liaison carbone-chlore des ortho-chloropyridines, dû à la grande stabilité de la structure de résonance suivante, avec un transfert de la paire isolée d'électrons de l'atome de chlore perpendiculaire au plan du cycle de pyridine dans le système d'électrons π :



Un effet de conjugaison doit être décelable pour la 2-ClPy ainsi que pour la 4-ClPy, tandis que pour la 3-ClPy une telle structure de résonance n'est pas possible et sa fréquence élevée doit résulter de l'effet inductif de l'atome d'azote diminuant le caractère ionique de la liaison. En fait les fréquences obtenues pour la 3-ClPy et la 4-ClPy sont proches et leur différence avec le chlorobenzène peut être attribuée à l'effet inductif de l'azote. Ainsi que l'ont calculé Dewar et Lucken, ces différences de 0,27 MHz avec la 4-ClPy ou de 0,62 MHz avec la 3-ClPy, sont bien dans le rapport 0,44, valeur admise comme facteur d'atténuation des effets inductifs le long d'une chaîne de carbone. Suivant un tel raisonnement, la fréquence calculée pour la 2-ClPy vaut : $34,60 + \frac{0,62}{0,44} = 36,01$ MHz, valeur nettement plus grande que la fréquence mesurée; ce qui confirme l'importance de la conjugaison pour la 2-ClPy. Dans le cas d'une telle conjugaison le paramètre d'asymétrie de l'ortho-chloropyridine doit être plus grand que celui de 3-ClPy.

Etant donné les fréquences de résonance de 2,6-Cl₂Py (34,666 MHz) et de 3,5-Cl₂Py (35,601 MHz), et leur paramètre d'asymétrie (0,118 et 0,086 respectivement), le même phénomène est observé pour les composés disubstitués, avec une augmentation du caractère n_{π} de la liaison carbone-chlore pour les pyridines chlorées en position ortho, et un n_{π} semblable à celui du chlorobenzène pour les pyridines chlorées en position méta. Une situation semblable prévaut probablement dans les composés complexés avec un effet encore plus grand à cause de l'augmentation du pouvoir attracteur d'électrons de l'atome d'azote. Si on suppose que dans les dérivés portant un substituant en position méta par rapport à l'azote la valeur de Δ (2 MHz) est due presque uniquement à un changement de n_{σ} et que de tels effets sont atténués d'un tiers approximativement pour chaque atome de carbone supplémentaire dans la chaîne séparant les deux centres, alors l'influence d'un effet inductif sur le Δ est de 6 MHz environ pour la 2-ClPy. Si cette estimation est

correcte, la différence entre cette fréquence et celle qui nous est donnée expérimentalement (prenons la 4,4 MHz environ) correspond à un changement de n_π qui vaut d'après (IV.1) :

$$\frac{\Delta n_\pi}{2} = \frac{(6-4,4) \cdot 2}{e^2 Q_{\text{at.Cl}}} , \text{ donc } \Delta n_\pi \approx 0,06$$

Ce raisonnement pourrait évidemment être vérifié par la valeur du paramètre d'asymétrie. Mais nous avons vu précédemment les difficultés rencontrées pour l'évaluation de celle-ci, quelle que soit la méthode utilisée.

L'augmentation de n_π lors de la complexation est encore mieux illustrée par les résultats des trois complexes du type $\text{Cl C} \equiv \text{N} \cdot \text{MCl}_5$, où les constantes de couplage quadripolaire de l'atome de chlore séparé du centre donneur par un seul atome de carbone (comme dans le cas du 2-ClPy) sont les mêmes pour la molécule libre et la molécule complexée /70/ /71/. Dans ces cas la molécule a une symétrie cylindrique et les deux orbitales $3p_\pi$ de l'atome de chlore participent à la double liaison, de sorte que la constante de couplage est donnée par :

$$\frac{e^2 Q_{\text{qzz}}}{e^2 Q_{\text{at.Cl}}} = - (2 - \eta_\sigma - \eta_\pi)$$

Comme les deux fréquences sont presque identiques, la diminution de la population n_σ correspond à l'augmentation de n_π . Si cela est également le cas pour la 2-ClPy, et si notre estimation de 6 MHz pour le changement de n_σ est correcte, alors la valeur totale de Δ donnée par (IV.1) est de 3 MHz; ce qui est en assez bon accord avec la valeur moyenne de 3,7 MHz calculée à partir de tous les composés d'addition de 2-ClPy (voir tableau IV.C.1)

Un autre exemple illustrant les changements des n_σ et n_π lors de la complexation est donné par le chlorodiméthyléther et le chlorodiméthylthioéther, pour lesquels les Δ du tableau IV.A.2 sont respectivement 5,592 et 4,893 MHz. La structure électronique de ces α -chloroéthers est probablement plus complexe que

leur formule de valence ne le suggère, cependant le caractère double est (très vraisemblablement) absent dans la liaison carbone-chlore avant ou après complexation. Le $\Delta = 5,6$ MHz observé correspond donc au changement de $n_{\sigma} \cdot e^2 Q_{at.Cl}$, ce qui est de nouveau en bon accord avec les déductions précédentes.

Nous trouvons la situation inverse pour le chlorure de benzoyle dont la structure est très semblable à celle de 2-ClPy et pour lequel le Δ obtenu avec le pentachlorure d'antimoine vaut 4,246 MHz. (Nous verrons dans la section IV.C qu'une telle comparaison est valable, car les valeurs obtenues pour Δ sont suffisamment indépendantes de la nature de l'accepteur). Dans ce cas il n'y a pas de doutes possibles sur l'existence d'un important degré de double liaison entre les atomes de chlore et de carbone du ligand, puisque le paramètre d'asymétrie des chlorures d'acide est élevé /74/, probablement de l'ordre de 0,2.

Nous pouvons donc déduire de tout ce qui précède que la complexation augmente le caractère de double liaison chaque fois qu'il existe, en diminuant la fréquence de résonance par rapport à sa valeur prévue dans le cas où seul l'effet inductif est en cause. Le transfert total des électrons de l'atome de Cl en position α à un centre donneur est de l'ordre de 0,15 , avec une atténuation progressive pour une augmentation de la distance entre les deux centres. Cette atténuation est également claire pour les benzonitriles pour lesquels seul le dérivé orthochloré séparé du centre donneur par trois atomes (comme par exemple pour le 4-ClPy) montre une augmentation significative.

La valeur de Δ pour les 4-ClPy semble plus élevée que prévue. Cela peut être dû à des effets intermoléculaires plutôt qu'intramoléculaires. La section IV.C nous permettra de le confirmer.

A.2c - Composés d'addition de BCl_3 avec certains nitriles

Dans la section IV.A.2, nous avons mentionné une seconde forme de complexation entre certains nitriles et BCl_3 , avec réduction de la liaison multiple $\text{C}\equiv\text{N}$ selon (IIIa) ou (IIIb). Des composés similaires, avec addition sur la double liaison du groupement carbonyle des cétones avaient été également suggérés par Gillespie et Hartman /72/. Mais les spectres IR ainsi que les spectres RQN des cétones formées confirment l'absence d'une telle addition. En effet, ainsi que le montre le tableau IV.A.3, la fréquence de vibration de valence associée à la liaison carbonyle du complexe est de l'ordre de grandeur de la fréquence d'une liaison perturbée ($\omega(\text{C}=\text{O}^+)$).

Tableau IV.A.3 : Fréquences de vibration $\omega(\text{C}=\text{O})$ dans les composés d'addition solides de BCl_3 (cm^{-1}).

Donneur	$\omega(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	$\omega(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	$\Delta\omega$ (cm^{-1})
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	1658*	1480*	- 178
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	1680**	1550**	- 130
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	1677**	1545**	- 132
$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	1672**	1569**	- 103
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	1675**	1545**	- 130

(*) solide dispersé dans le nujol

(**) solide dissous dans CH_2Cl_2

De plus, les fréquences de résonance du ^{35}Cl du groupement BCl_3 (tableau IV.A.1), ainsi que l'absence de fréquence dans la région de 30 MHz (valeur basée sur l'analogie entre les composés $>\text{C}(\text{Cl})\text{OBCl}_2$ et les α -chloroéthers) confirment que les composés formés sont de type (II).

Les spectres IR et RQN de plusieurs complexes de nitriles que nous avons formés montrent également que ces composés sont de type (II). En effet la fréquence d'absorption du groupement $\omega(\text{C}\equiv\text{N})$ libre se situe aux environs de 2250 cm^{-1} et la formation

du composé d'addition déplace cette bande d'une dizaine à une centaine de cm^{-1} , suivant la force de l'accepteur, vers des fréquences plus élevées /28/. C'est ce que nous avons constaté dans les spectres IR des nitriles complexés portés sur le tableau IV.A.4 où sont mentionnées la fréquence de vibration $\omega(\text{C}\equiv\text{N})$ du ligand libre ainsi que celle du ligand complexé $\omega(\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow)$.

Tableau IV.A.4 : Fréquences de vibration $\omega(\text{C}\equiv\text{N})$, dans les complexes de nitriles. BCl_3

Composé	$\omega(\text{C}\equiv\text{N}) \quad (\text{cm}^{-1})^*$	$\omega(\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow) \quad (\text{cm}^{-1})^*$	$\Delta\omega \quad (\text{cm}^{-1})$
$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CNBCl}_3$	2232	2310	78
$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CNBCl}_3$	2237	2316	79
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CNBCl}_3$	2235 /28/	2310	75
$2,6\text{-Cl}_2\text{H}_3\text{CNBCl}_3$	2234	2313	79
$\text{CH}_3\text{CNBCl}_3$	2248 /32/	2359	111

(*) Toutes ces mesures ont été faites sur des solides dispersés dans du nujol.

De même les fréquences de résonance quadripolaire des complexes de benzonitrile chloré et de CH_3CN , tous portés dans le tableau IV.A.1, démontrent clairement, aussi bien par le nombre de raies obtenues que par la valeur de la fréquence, que BCl_3 est complexé sans qu'il y ait eu addition de nitrile sur la liaison B-Cl.

Cependant pour trois des composés (le chlorure de cyanogène et deux dérivés d'acétonitrile chloré) la fréquence d'absorption $\omega(\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow)$ perturbée disparaît lors de la complexation, et une ou plusieurs nouvelles fréquences intenses apparaissent dans la région de 1800 cm^{-1} ou 1650 cm^{-1} . C'est dans cette région que se trouvent les fréquences de vibration du groupement $\text{-C}\equiv\text{N}$; ceci laisse donc supposer une addition sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. Cette addition est constatée /77/ chaque fois que le groupement

Tableau IV-A.5 : Fréquences IR et RQN de composés d'addition formés entre certains nitriles et BCl_3

Composé	Fréquences de vibration IR : ω (CN) (cm^{-1})	Fréquences RQN (MHz) à 77°K
ClCN	2219	41,736 /74/
$\text{ClCN} + \text{BCl}_3$	1645 à 1652 : selon le dispersif utilisé	22,013 (1) 22,357 (1) 38,268 (1) 38,559 (1)
CH_2ClCN	2260 /73/	38,133
$\text{CH}_2\text{ClCN} + \text{BCl}_3$	2340 , 1635 : solide dispersé dans le nujol 2345 , 1641 : solide dissous dans C_6H_6 2342 , 1640 : solide dissous dans CH_2Cl_2	22,155 (1) 22,277 (2) 22,475 (1) 22,656 (2) 41,367 (1) 41,639 (1)
CHCl_2CN	2259 /73/	39,443 39,754 /75/ 39,923 40,084
$\text{CHCl}_2\text{CN} + \text{BCl}_3$	1650	22,120 (1) 22,220 (1) 36,853 (1) 37,010 (1) 38,589 (1) 38,815 (1) 39,227 (1)
CCl_3CN	2249 /73/	41,534 41,666 /76/ 41,730
$\text{CCl}_3\text{CN} + \text{BCl}_3$	1625 : solide dispersé dans C_6H_6 1820 , 1630 : solide dispersé dans C_6H_6	23,084 (1) 23,156 (1) 37,821 40,263 41,163 41,679

nitrile porte un substituant attracteur d'électrons diminuant la polarité de la liaison $C\equiv N$.

Dans le tableau IV.A.5, nous avons reporté les fréquences d'absorption des nitriles avant et après la complexation, ainsi que les fréquences de résonance quadripolaire. La répartition des fréquences RQN et leurs intensités relatives (notées entre parenthèses dans ce tableau) montrent que les composés formés avec le chlorure de cyanogène, di- et trichloroacétonitrile ne peuvent avoir la structure II. En effet le composé formé avec le trichloroacétonitrile par exemple, a quatre raies dans la région des fréquences élevées, trois d'entre elles autour de 40 MHz correspondant aux trois atomes de chlore du groupement $-CCl_3$ et la quatrième à une fréquence bien plus basse. D'autre part les résonances qui se trouvent dans la région de 21 MHz sont composées d'un doublet rapproché. Ainsi un des atomes de chlore initialement attaché à l'atome de bore a changé de position et se trouve lié à un atome plus électronégatif. Son spectre IR confirme cette conclusion. L'absence d'une fréquence d'absorption dans la région de 2300 cm^{-1} (région correspondant à $\omega(C\equiv N)$) et la présence d'une bande intense à 1625 cm^{-1} (typique d'une double liaison carbone-azote) indiquent une forme structurale III. Il en est de même pour les composés formés avec $ClCN$ et $CHCl_2CN$, tandis que le spectre RQN du CH_2ClCN complexé permet de supposer la formation d'un composé de structure II, son spectre IR le confirme par une fréquence d'absorption de 2340 cm^{-1} . Remarquons qu'il existe également un pic à 1635 cm^{-1} mais les spectres RQN ne montrent aucune trace d'une structure du type III. De plus, la différence des fréquences de RQN entre les formes complexée et non complexée de ce composé (3,37 MHz) est supérieure à celle observée dans la 3-chloropyridine, où l'atome de chlore et le centre donneur sont également séparés par trois liaisons.

Notons encore que les solides isolés sont tous formés selon la structure dimérique III-b, ainsi que l'indiquent les fréquences IR, et qu'ils conservent une telle structure une fois dissous dans certains solvants (par exemple C_6H_6) - ceci a été vérifié par la cryoscopie - mais se dissocient partiellement ou totalement dans d'autres solvants (CCl_4 , CH_2Cl_2) avec l'apparition d'une raie dans la région de 1850 cm^{-1} , ainsi que Meller et ses collaborateurs /33/ /34/ l'ont également remarqué. Meller et Ossko /33/ ont formulé le complexe du monochloroacétonitrile et BCl_3 selon III-b; ceci n'a pas été confirmé par nos spectres RQN. Cependant il est possible que les formes II et III de ces complexes existent dans certains cas et que les produits obtenus dépendent d'une manière critique des conditions de la réaction. En effet le spectre IR de la solution formée par le mélange de CCl_3CN et BCl_3 selon différentes proportions dans le chloroforme contient les fréquences d'absorption suivantes : 2343 cm^{-1} , 2248 cm^{-1} , 1823 cm^{-1} , et 1616 cm^{-1} , indiquant la présence simultanée des composés du type II, IIIa, et IIIb ainsi que celle du donneur libre.

B. - COMPOSES D'ADDITION AVEC LE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE

A la section IV-A.2a nous avons vu l'effet de la formation de complexe sur les fréquences de résonance du ^{35}Cl de BCl_3 , et avons constaté que l'étendue totale des fréquences est beaucoup moins importante que prévue. Nous l'avons en partie attribué au fait que l'atome de chlore étudié n'est pas directement impliqué dans la liaison entre l'atome donneur et l'atome accepteur d'électrons. C'est pourquoi nous avons choisi un autre acide de Lewis, le pentachlorure d'antimoine (SbCl_5), complexé avec une série de donneurs déjà utilisés. L'étude de ces composés permet non seulement de comparer l'étendue des fréquences et l'ordre du pouvoir des donneurs avec ceux des complexes de BCl_3 , mais encore d'observer l'atome accepteur impliqué directement dans la liaison de coordination. Par analogie avec les résultats que Tong /54/ a obtenus pour les complexes de GaCl_3 on s'attend à ce que l'atome d'antimoine se montre plus sensible à la nature du donneur que l'atome de chlore.

Dans les tableaux IV-B.1 et IV-B.2, nous avons reporté les fréquences RON de ^{35}Cl , de ^{121}Sb et ^{123}Sb . En plus des composés formés et étudiés par nous-mêmes, nous y avons fait figurer d'autres mentionnés dans la littérature. L'attribution des fréquences est faite de la manière suivante : celles des ^{35}Cl du groupe SbCl_5 complexé se situent toutes entre 24 et 27 MHz (elles ont chaque fois été vérifiées par la présence de la fréquence du ^{37}Cl correspondant); les autres fréquences appartiennent à l'atome d'antimoine qui a deux isotopes ^{121}Sb et ^{123}Sb de spin nucléaire 5/2 et 7/2 respectivement, dans le rapport 57,25 % et 42,75 %, le rapport de leurs moments quadripolaires étant $Q_{121}/Q_{123} = 0,78447$. Pour attribuer les fréquences de l'antimoine nous avons tenu compte des constantes de couplage des complexes étudiés, tels $\text{CH}_3\text{CN.SbCl}_5$. Une attribution sûre requiert l'observation d'au moins trois des cinq résonances possibles. Il s'agit d'assigner arbitrairement deux de ces

fréquences et d'en calculer une troisième tombant dans la gamme de fréquence couverte par le spectromètre et de vérifier que si les deux autres n'ont pas été observées, c'est parce qu'elles tombent en dehors de cette gamme. On arrive ainsi très rapidement à une indexation unique et à la détermination des paramètres d'asymétrie et des constantes de couplage. Le dépouillement de ces spectres est beaucoup facilité par l'utilisation des tables des niveaux quadripolaires pour les noyaux $I=5/2$ et $I=7/2$ données par Semin et ses collaborateurs /78/.

A une température supérieure à 210°K , la structure de SbCl_5 déterminée par Ohlberg /79/ est bipyramidale trigonale. Elle comporte un changement de phase entre 195°K et 210°K ; et en dessous de 195°K , Schneider et Di Lorenzo /80/ attribuent le spectre RQN obtenu (dont les fréquences sont reportées dans le tableau IV.B.1) à une structure dimérique pontée, avec trois différents types d'atomes de chlore: ceux qui forment le pont correspondent à la fréquence la plus basse (18,76 MHz); puis viennent deux paires d'atomes de chlore axiaux (entre 27,4 MHz et 28,0 MHz); et enfin les quatre atomes de chlore équatoriaux (aux environs de 30 MHz). C'est selon ces rapports que la moyenne pondérée des fréquences est calculée. Lors de la formation des complexes de composition stoechiométrique 1:1, le métal s'entoure octaédriquement des cinq atomes de chlore et de l'atome du donneur qui occupe la sixième position de coordination. Le nombre des fréquences des ^{35}Cl observées est égal au nombre d'atomes de chlore cristallographiquement non équivalents. La structure cristalline de $\text{CH}_3\text{CN}.\text{SbCl}_5$ a été déterminée par Binas /85/ et montre que, du moins dans le voisinage de l'antimoine, la molécule possède une symétrie C_{4v} . En accord avec ces déterminations, seules deux raies sont observées dans le rapport d'intensités 4:1, la fréquence du chlore dans la position axiale étant nettement inférieure à celle des chlores équatoriaux. Dans le $\text{ClCN}.\text{SbCl}_5$, qui a apparemment une structure semblable, les fréquences des quatre chlores

Tableau IV-B.1 : Fréquences RQN des ^{35}Cl dans les complexes de SbCl_5 , à 77°K.

Composé	Fréquence (MHz)	Rapport des intensités	Attribution des fréquences	Fréquence moyenne $\bar{\nu}$ (MHz)	Moyenne des $\bar{\nu}$ (MHz)
SbCl_5	18,76 /80/ 27,42 27,85 28,01 29,80 29,98 30,42 30,50	8 11 11 16 10 10 10 10	$\nu (\text{Sb-Cl})$	26,93	26,93
$(\text{PCl}_4)^+(\text{SbCl}_6)^-$	24,71 /81/ 32,44		$\nu (\text{Sb-Cl})$ $\nu (\text{P-Cl})$		24,71
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_3)^+(\text{SbCl}_6)^-$	24,95 /81/ 31,03		$\nu (\text{Sb-Cl})$ $\nu (\text{P-Cl})$		
$((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_2)^+(\text{SbCl}_6)^-$	24,47 /81/ 30,15		$\nu (\text{Sb-Cl})$ $\nu (\text{P-Cl})$		
$\text{POCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$	24,434 /80/ 25,882 26,186 27,327 30,565 30,632	1 1 1 2 2 1	$\nu (\text{Sb-Cl})$ $\nu (\text{P-Cl})$	26,231	26,231
$\text{ClCN} \cdot \text{SbCl}_5$	25,425 /70/ 26,392 26,895 42,005	1 2 2 	$\nu (\text{Sb-Cl})$ $\nu (\text{C-Cl})$	26,399	26,247
$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{SbCl}_5$	24,99 /70/ 26,37	1 4	$\nu (\text{Sb-Cl})$	26,094	

Composé	Fréquence (MHz)	Rapport des intensités	Attribution des fréquences	Fréquence moyenne $\bar{\nu}$ (MHz)	Moyenne des $\bar{\nu}$ (MHz)		
$C_6H_5COCl \cdot SbCl_5$ *	26,421	4	$\nu(Sb-Cl)$	26,500	26,104		
	26,817	1					
	34,164		$\nu(C-Cl)$				
$C_6H_5COCH_3 \cdot SbCl_5$	25,295	2	$\nu(Sb-Cl)$	25,789		26,104	
	25,912	2					
	26,533	1					
$4-ClC_6H_4COCH_3 \cdot SbCl_5$ **	25,745	2	$\nu(Sb-Cl)$	26,022			26,104
	26,181	2					
	26,258	1					
	35,859		$\nu(C-Cl)$				
$2-ClC_5H_4N \cdot SbCl_5$	24,775	1	$\nu(Sb-Cl)$	25,829	25,503		
	25,380	1					
	26,114	1					
	26,178	1					
	26,696	1					
	37,872		$\nu(C-Cl)$				
$3-ClC_5H_4N \cdot SbCl_5$	24,891	1	$\nu(Sb-Cl)$	25,178		25,503	
	25,104	1					
	25,186	2					
	25,524	1					
	37,066		$\nu(C-Cl)$				

(*) $C_6H_5COCl : \nu_q = 29,918 \text{ MHz} / 82/$

(**) La fréquence du donneur libre (34,164 MHz) correspond à celle rapportée par Bray et Barnes /84/ mais pas à celle (35,111 MHz) rapportée par Dewar et Herr /83/.

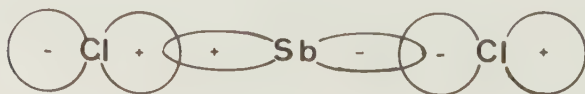
Tableau IV-B.2 : Fréquences RQN des ^{121}Sb et ^{123}Sb dans les complexes d'addition de SbCl_5 , à 77°K

Composé	Fréquences (MHz) *	Attribution des fréquences	η	Constantes de couplage quadripolaire (MHz)
SbCl_5	7,72 /80/** 12,70 15,30 23,15 25,40	123 (1/2-3/2) 121 (1/2-3/2) 123 (3/2-5/2) 123 (5/2-7/2) 121 (3/2-5/2)	0	^{121}Sb : 84,67 ^{123}Sb : 97,53
$\text{POCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$	25,30 /80/ 34,05 34,48 53,76 58,37	123 (1/2-3/2) 123 (3/2-5/2) 121 (1/2-3/2) 123 (5/2-7/2) 121 (3/2-5/2)	0,3678	^{121}Sb : 199,53 ^{123}Sb : 254,34
$\text{ClCN} \cdot \text{SbCl}_5$	21,493 /70/ 35,467 42,962	123 (1/2-3/2) 121 (1/2-3/2) 123 (3/2-5/2)	0,0115	^{121}Sb : 236,45 ^{123}Sb : 300,64
$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{SbCl}_5$	19,70 /70/ 32,47 39,43 59,06 64,87	123 (1/2-3/2) 121 (1/2-3/2) 123 (3/2-5/2) 123 (5/2-7/2) 121 (3/2-5/2)	0	^{121}Sb : 216,30 ^{123}Sb : 275,77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	18,577 30,531 37,150 (61,203) (74,308)	123 (1/2-3/2) 121 (1/2-3/2) 123 (3/2-5/2) 121 (3/2-5/2) 123 (5/2-7/2)	0	^{121}Sb : 203,54 ^{123}Sb : 260,06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \cdot \text{SbCl}_5$	14,375 23,600 28,686 47,272 (57,368)	123 (1/2-3/2) 121 (1/2-3/2) 123 (3/2-5/2) 121 (3/2-5/2) 123 (5/2-7/2)	0,0227	^{121}Sb : 154,47 ^{123}Sb : 200,86

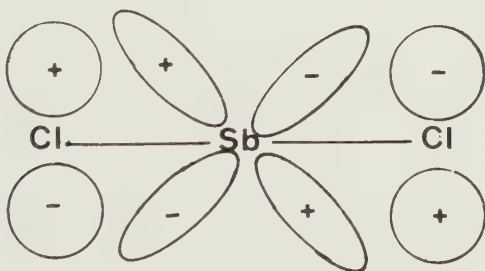
(*) Les fréquences entre parenthèses sont les valeurs calculées de celles qui, étant en dehors de la gamme couverte par le spectromètre (:5,5 à 55 MHz), n'ont pas pu être observées.

(**) Les fréquences pour SbCl_5 ont été mesurées à 210°K.

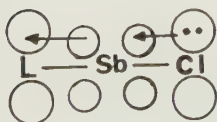
équatoriaux sont légèrement dédoublées mais ici encore la fréquence du chlore axial est inférieure /70/. La structure du complexe $C_6H_5COCl.SbCl_5$ a été déterminée par Chevrier, Le Carpentier et Weiss /35/. La molécule possède un plan de symétrie mais seules deux résonances sont observées dans le rapport d'intensités 4:1. Ceci implique que les fréquences des deux paires de chlores en position équatoriale sont accidentellement équivalentes. Dans ce cas-ci cependant la fréquence du chlore axial est la plus élevée. La structure des complexes des acétophénonones n'est pas connue, nous pouvons cependant déduire de leurs spectres RQN qu'ils possèdent un plan de symétrie et que la encore la fréquence du chlore axial est la plus élevée. Dans le cas où le spectre RQN montre quatre ou cinq raies distinctes, l'attribution des fréquences aux atomes en position axiale ou équatoriale est bien plus difficile. Ainsi Rogers et Ryan /86/ d'une part et Schneider et Di Lorenzo /80/ d'autre part, se basant sur des considérations telles que le coefficient de température ou les distances interatomiques déterminées par Bränden et Lindqvist /87/, arrivent par deux raisonnements distincts à une attribution tout à fait différente pour les quatre résonances du complexe $POCl_3.SbCl_5$. Si on ne tient compte que des orbitales de valence 5p de l'atome d'antimoine, la structure électronique de l'ion $SbCl_6^-$ peut être représentée comme la superposition de trois fragments Cl-Sb-Cl arrangés selon les trois axes cartésiens, où les quatre électrons dans chaque fragment sont accommodés par une orbitale liante et une orbitale non liante provenant des deux orbitales 3p de chlore et l'orbitale 5p de l'antimoine.



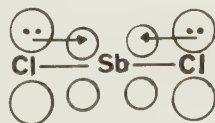
Dans les complexes $L-SbCl_5$ un de ces fragments est remplacé par le fragment correspondant $L-Sb-Cl$ et en première approximation, on peut supposer que seul le chlore de ce fragment est affecté par la complexation. Etant donné que le ligand L est normalement un moins bon donneur que Cl^- , on s'attendrait à ce que la fréquence de ce chlore soit plus élevée que dans $SbCl_6^-$. Ce raisonnement est partiellement soutenu par les résultats expérimentaux où dans tous les cas toutes les fréquences sont nettement plus élevées que dans $SbCl_6^-$ mais la fréquence du chlore en trans est parfois la plus basse (par exemple $CH_3CN.SbCl_5$ et $ClCN.SbCl_5$). Ce dernier échec peut provenir du fait que nous n'avons pas tenu compte de la possibilité d'interaction entre les électrons 3p non liants des atomes de chlore et les orbitales 5d de l'antimoine.



Si dans le complexe, le ligand L possède des orbitales π accepteurs (comme c'est le cas des nitriles), une telle interaction peut être plus importante pour le chlore du fragment $L-Sb-Cl$ que pour les autres fragments $Cl-Sb-Cl$ (VI et VII) ce qui diminuerait la

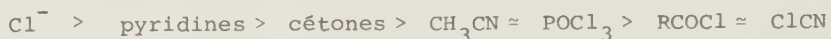


VI



VII

fréquence du chlore dans le premier. Il est cependant impossible de déterminer le taux de cette interaction et seule la fréquence moyenne des fréquences des cinq atomes de chlore permet une mesure du pouvoir donneur des ligands. L'échelle établie avec la moyenne (calculée par famille de donneurs) des fréquences de tous les atomes de chlore donne :



Cette échelle semble en assez bon accord avec celle qui a été établie pour les complexes de BCl_3 , compte tenu de la faible variation des fréquences et des possibilités d'erreurs dues aux effets de l'environnement cristallin. Les constantes de couplage de ^{121}Sb et ^{123}Sb de plusieurs de ces complexes sont rapportées dans le tableau IV-B.2. L'intensité des résonances de l'antimoine est presque toujours plus faible que celle des résonances de chlore, ce qui a rendu impossible la détection de certaines raies pour plusieurs de nos composés.

Il est intéressant de comparer à partir de ces constantes de couplage le nombre d'électrons transférés du donneur vers l'accepteur. Pour calculer ce nombre il est nécessaire de négliger la participation des orbitales d de l'antimoine intervenant dans la liaison, puisque ni la constante de couplage produite par eux, ni leur degré de participation ne sont connus. De plus, nous considérons que les orbitales s sont occupées par deux électrons. Nous supposons que l'erreur introduite par de telles simplifications est assez constante dans une série de composés similaires et n'influence pas l'étude comparative. Nous pouvons alors appliquer la relation (II-14) de Townes et Dailey à l'atome d'antimoine :

$$\frac{e^2 Q_{zz}}{e^2 Q_{\text{at.Sb}}} = n_z - \frac{n_x + n_y}{2}$$

Les populations n_x et n_y des orbitales $5p_x$ et $5p_y$, que nous supposerons égales, sont données par $2(1-i)$, où i est la

valeur de l'ionicté des liaisons Sb-Cl. Si N est le nombre d'électrons transférés du donneur à SbCl_5 , alors la population de l'orbitale $5p_z$ est donnée par :

$$n_z = N + (1-i)$$

et la relation de Townes et Dailey vue ci-dessus devient :

$$\frac{e^2 Q q_{zz}}{e^2 Q q_{\text{at.Sb}}} = N - (1-i)$$

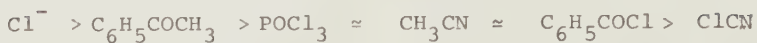
Il reste l'incertitude du signe de la constante de couplage. Ce signe a été déterminé à partir des spectres Mössbauer pour plusieurs complexes de SbCl_5 et des donneurs tels que ClCN et POCl_3 , et dans tous les cas il était négatif. Ceci implique, comme on pourrait le supposer, que $N < (1-i)$.

Dans le tableau IV-B.3, nous avons reporté les valeurs de l'ionicté (i) des liaisons Sb-Cl, calculées selon (II-13) à partir de la fréquence moyenne de résonance des atomes de chlore du groupement SbCl_5 (figurant sur le tableau IV-B.1). Nous y avons également noté le nombre N d'électrons transférés du donneur vers SbCl_5 (calculé d'après la relation ci-dessus). Ces calculs ont été effectués en admettant la valeur très approximative de 2000 MHz pour la constante de couplage atomique de l'isotope d'antimoine ^{121}Sb , proposée par Townes et Schawlow /88/ pour un électron p.

Tableau IV-B.3 : Ionicté de la liaison Sb-Cl et nombre d'électrons transférés dans les complexes de SbCl_5 .

Ligand	i	N ₁
Cl	0,550	0,450
POCl_3	0,522	0,578
CH_3CN	0,524	0,584
ClCN	0,529	0,599
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	0,517	0,585
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	0,530	0,549
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	0,526	
$2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	0,529	
$3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	0,550	

La valeur de N reflète l'ordre des donneurs :



Cet ordre est assez semblable à celui obtenu à partir des résultats sur le ^{35}Cl .

Malheureusement toutes ces relations peuvent être modifiées par la contribution des orbitales d et s que nous avons dû négliger. De même, elles ne sont valables que pour un paramètre d'asymétrie $\eta_{\text{Sb}}^{\text{nul}}$, c'est-à-dire une orbitale p_z de l'atome d'antimoine dirigée selon l'axe de la liaison et des populations n_x et n_y égales - ce qui n'est évidemment pas toujours le cas.

C. - COMPOSES D'ADDITION FORMES AVEC DES CHLOROPYRIDINES ET
DIVERS ACIDES DE LEWIS

Dans les sections précédentes nous avons montré que, bien que reflétant la force de la liaison donneur-accepteur, la fréquence de résonance du ^{35}Cl est peu sensible à la nature du donneur. Nous avons également étudié la perturbation produite par la complexation pour les différents atomes du donneur. Notre but à présent est d'étudier les complexes de 2- , 3- , et 4-chloropyridine formés avec une gamme d'acides de Lewis, pour comparer les divers accepteurs et établir l'influence de chaque acide sur les différents atomes du donneur. Ceci permet de vérifier et confirmer les déductions faites dans la section IV.A.

Dans le tableau IV.C.1 nous avons porté les fréquences de résonance des atomes de chlore de la molécule organique, ainsi que la variation Δ entre les fréquences du ligand libre et du ligand complexé. Les complexes sont indiqués selon l'ordre suivant : d'abord les pyridines protonées, puis les pyridines liées à un métal et finalement les pyridines méthylées.

Ce qui frappe le plus est la relative indépendance de Δ de la nature de l'accepteur, avec une exception notable pour le complexe 2-chloropyridine. BCl_3 . A part ce cas unique, les valeurs de Δ restent assez constantes même pour le cas extrême du 3-chloropyridine. CH_3I où l'atome d'azote est quaternaire. Ceci justifie le fait d'avoir inclus dans nos discussions de la section IV.A.2b les complexes de SbCl_5 avec le chlorure de cyanogène et le chlorure de benzoyle. Etant donné que nous travaillons à l'état solide et que les valeurs de Δ sont si proches, la seule déduction possible sur la force de ces acides est, dans les trois cas, le fait déjà bien connu que les acides protonés sont parmi les accepteurs les plus faibles et BCl_3 est un des plus forts.

Le tableau IV.C.1 confirme encore, dans tous les cas envisagés, la valeur élevée de Δ des 4-chloropyridines complexées, relativement aux Δ des deux autres chloropyridines. Ceci

semble indiquer que l'effet est réellement intramoléculaire.

En résumé, nous constatons que la fréquence de résonance d'un atome de chlore adjacent à un centre donneur change considérablement lors de la formation d'un complexe donneur-accepteur, bien que la nature de l'accepteur ait peu d'effet sur ce changement. Les deux liaisons σ et π reliant l'atome de chlore au reste de la molécule sont presque identiquement modifiées. Comme prévu, cette variation de fréquence décroît rapidement lorsque la distance entre l'atome de chlore et le centre donneur augmente.

Tableau IV-C.1 : Fréquences du ^{35}Cl (MHz à 77°K) de complexes de chloropyridines avec divers accepteurs

Accepteur	2-chloropyridine		3-chloropyridine		4-chloropyridine	
	ν_Q (MHz)	Δ	ν_Q (MHz)	Δ	ν_Q (MHz)	Δ
-	34,194	-	35,238	-	34,890 *	-
HCl	37,555	3,36	37,05	1,81	35,94	1,05
HClO ₄	37,815 38,226	3,83	37,042	1,80	35,98	1,09
H ₂ SO ₄	37,593	3,40	37,109	1,87	36,193	1,30
P-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	38,064 38,112	3,89	37,08	1,84	-	-
(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	37,596 37,698	3,45	37,345	2,10	36,263	1,37
BCl ₃	38,572	4,38	37,305	2,07	36,585	1,69
SbCl ₅	37,872	3,68	37,076	1,84	-	-
HgCl ₂	38,190	4,0	-	-	36,122 36,162 36,382 36,609	1,43
BiCl ₃	37,413	3,22	-	-	36,399	1,51
SnCl ₂	37,894	3,70	37,174	1,94	-	-
CH ₃ I	-	-	37,331	2,09	-	-

(*) C'est la moyenne entre quatre fréquences données dans le tableau IV-A.2.

D. - ETUDE DE LA FREQUENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

A la section II-E, nous avons discuté de l'influence de la température sur la fréquence de résonance quadripolaire et nous y avons vu la relation de Bayer (II.22). Comme la fréquence de résonance est sensible à toute modification dans l'environnement nucléaire, une telle modification se manifeste par une anomalie dans une courbe expérimentale $\nu(T)$. Ainsi, des changements de phase dans l'échantillon cristallin se décèlent par des discontinuités dans la courbe $\nu(T)$ et parfois par un changement du nombre de raies de résonance. De même la présence de modes de vibration autres que ceux déjà considérés dans la théorie de Bayer (comme par exemple la rotation interne d'un groupe dans le solide sous l'effet de l'accroissement de la température) peut provoquer un élargissement ou une disparition des raies, ou encore un point d'inflexion sur la courbe $\nu(T)$.

Dans tous les complexes étudiés, les courbes $\nu(T)$ sont continues, sauf pour les cinq atomes de chlore du composé $2,6\text{-Cl}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N.BCl}_3$ (voir Fig. IV-D.1). Les discontinuités situées entre -130°C et -105°C représentent typiquement le changement de phase, intervenant à la même température sur les courbes des atomes de chlore organique (Fig. IV-D.1) et celles du groupe BCl_3 complexé (Fig. IV-D.2). Remarquons qu'on aurait également pu suivre ce phénomène par effet Zeeman puisque l'orientation des axes principaux du tenseur gradient de champ change pour un réarrangement des molécules dans la maille élémentaire. Sur les Fig. IV-D.1 et 2, nous pouvons également observer la modification du coefficient de température.

Dans le tableau IV-D.1 nous avons porté les fréquences de résonance qui ont pu être mesurées à une température supérieure à 77°K (les intensités relatives sont mentionnées entre parenthèses), ainsi que les températures auxquelles ces fréquences sont mesurées, et finalement le coefficient $(\frac{\Delta\nu}{\Delta T} \cdot \frac{1}{\nu_{77^\circ\text{K}}})$. Les

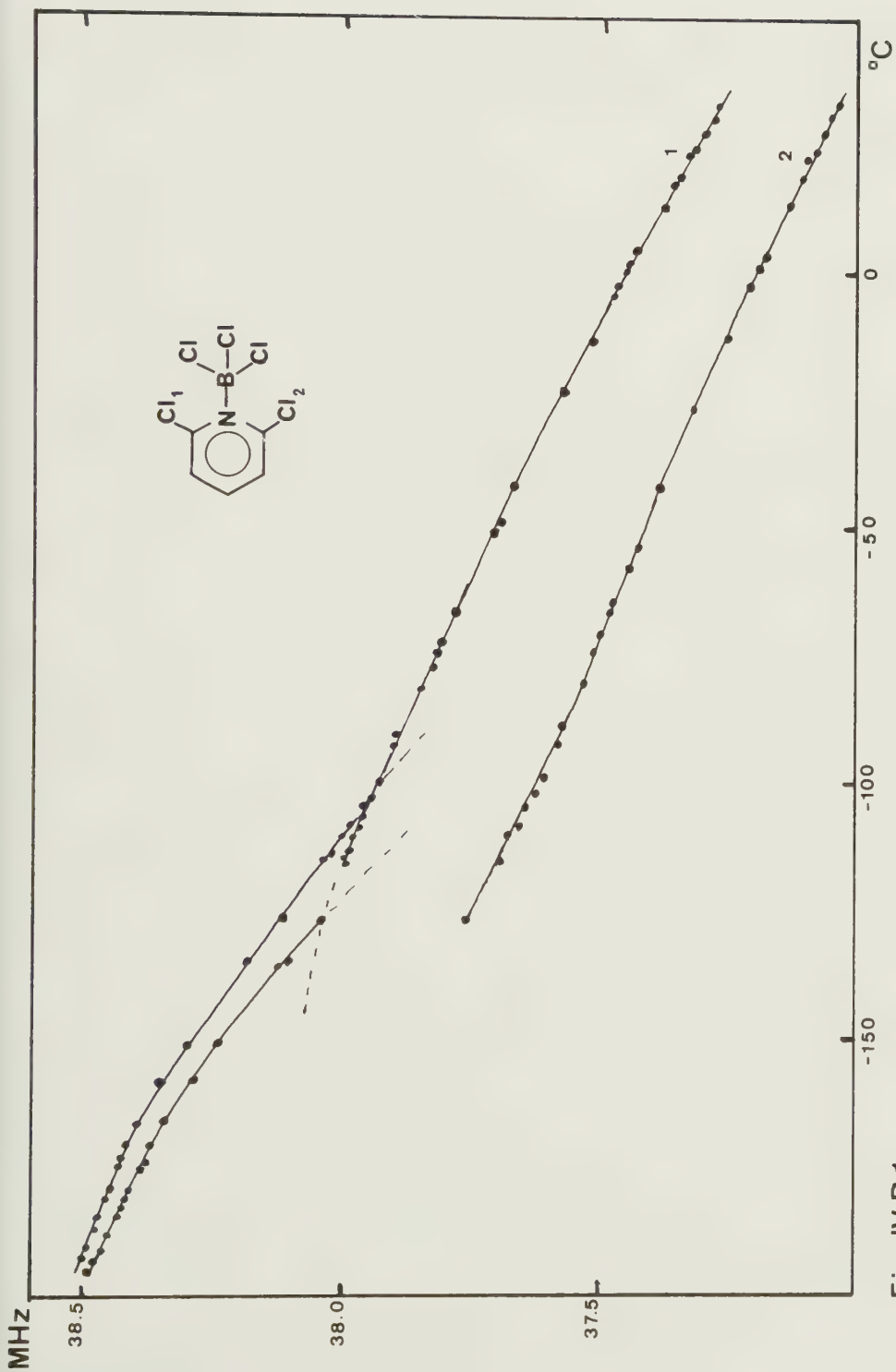


Fig. IV D 1

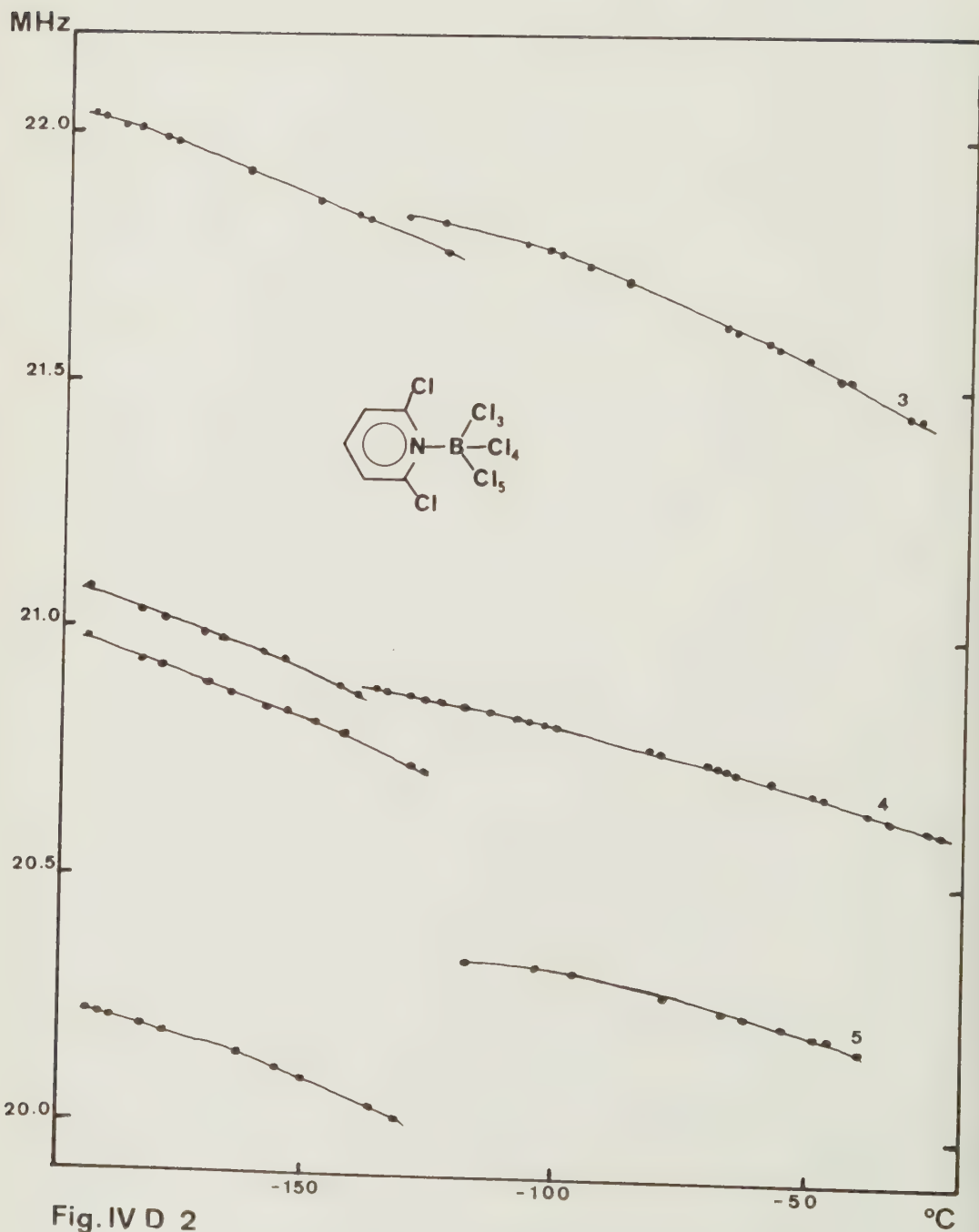


Fig. IV D 2

Tableau IV-D.1 : Fréquences de résonance quadripolaire nucléaire du ^{35}Cl des complexes à des températures supérieures à 77°K

Composé	Fréquence (MHz)	Température ($^\circ\text{K}$)	$\frac{\partial \nu}{\partial T} \frac{1}{\nu} \frac{1}{77^\circ\text{K}}$ ($\times 10^{-4} \text{ degré}^{-1}$)
BCl_3	21,307	165	1,44
$(\text{CH}_3)_4\text{N}.\text{BCl}_4$	20,443 (1)	247,8	0,95
	20,685 (3)	253,5	1,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}.\text{BCl}_3$	21,563	298	0,76
	21,813	298	1,03
	21,843	298	1,08
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}.\text{BCl}_3$	21,296 (1)	312,5	0,82
	21,388 (2)	312,5	0,78
			0,90
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}.\text{BCl}_3$	21,49	252	1,00
	21,725	251,6	1,07
	21,759	251,4	1,09
	34,673	269	1,60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}.\text{SbCl}_5$	26,288 (4)	310,1	0,23
	... (1)		
	33,201	311,4	1,20
$\text{CH}_3\text{CN}.\text{BCl}_3$	21,961 (2)	303,2	0,57
	22,027 (1)	303,2	0,55
$(\text{CCl}_3\text{CClNBCl}_2)_2$	37,382	308	0,50
	39,014	300,5	1,39
	39,931	296	1,37
	40,603	292,5	1,19
$(\text{Cl}_2\text{CNBCl}_2)_2$	21,670	304,4	0,68
	21,959	304	0,78
	37,516	310	0,84
	37,717	310	0,94
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}.\text{BCl}_3$	21,067	309,7	0,99
	21,270	309,7	1,03
	21,418	309,7	0,91

Composé	Fréquence (MHz)	Température (°K)	$\frac{\Delta\nu}{\beta T} \frac{1}{\nu_{77^\circ K}}$ (x . 10 ⁻⁴ degré ⁻¹)
2-ClC ₅ H ₄ N.BCl ₃	21,998 (1)	294,8	0,57
	22,174 (2)	294,3	0,59
	38,05	296,8	0,61
2-ClC ₅ H ₄ N.HClO ₄	37,044	307	0,88
	37,278	307,5	1,08
2-ClC ₅ H ₄ N.SbCl ₅	24,457	309,5	0,45
	25,145	307,4	0,37
	25,72	303	0,72
	25,92	303	0,48
	25,40	303	0,52
2-ClC ₅ H ₄ N.H ₂ SO ₄	36,758	311	0,95
2-ClC ₅ H ₄ N.BiCl ₃	36,939	306	0,55
3-ClC ₅ H ₄ N.BCl ₃	20,871	287,8	0,98
	21,553	287,5	1,13
	21,651	287,1	0,92
	36,613	299,5	0,83
3-ClC ₅ H ₄ N.HClO ₄	36,592	297,5	0,55
4-ClC ₅ H ₄ N.BCl ₃	21,269 (2)	237	0,85
	21,381 (1)	238,2	0,76
	36,027	310	0,65
4-ClC ₅ H ₄ N.HCl	35,294	309	0,78
4-ClC ₅ H ₄ N.HClO ₄	35,070	301,5	1,11
4-ClC ₅ H ₄ N.(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	35,60	303	0,81
2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ CN.BCl ₃	35,66	298	0,67
	35,73	298	0,63

fréquences $\nu_{77^\circ\text{K}}$ à la température de l'azote liquide étant données dans les tableaux IV-A.1, A.2, A.5, B.1 et C.1 . Ce coefficient permet d'avoir une idée du comportement des différents atomes de chlore.

Considérons d'abord un des cas les plus frappants de ce tableau, le $(\text{CCl}_3\text{CClN.BCl}_2)_2$. Nous constatons que les coefficients calculés se classent en deux groupes nettement distincts : d'une part trois valeurs élevées autour de $1,3 \cdot 10^{-4}$ (degré⁻¹), correspondant aux trois atomes de chlore du groupe $-\text{CCl}_3$, et d'autre part une valeur bien plus basse ($0,50 \cdot 10^{-4}$ (degré⁻¹)) pour l'atome de chlore attaché au second atome de carbone. Une telle différence peut être attribuée à un mode de vibration additionnel tel que la rotation interne du groupe $-\text{CCl}_3$ autour de son axe de liaison C-C, sous l'influence de l'excitation thermique, qui n'affecte pas le quatrième atome de chlore, soumis uniquement aux mouvements de libration tri-dimensionnels habituels.

Ce mouvement intramoléculaire, bien connu dans le cas du groupe $-\text{CCl}_3$, influence la fréquence de résonance en modifiant la valeur moyenne du gradient de champ électrique; il influence de plus les largeurs de raies par les fluctuations. Ce phénomène, appelé semi-rotation ou rotation entravée, provoqué par les déplacements des atomes résonnants entre des positions d'équilibre stable, se produit lorsque l'excitation thermique est suffisante pour que la barrière de potentiel soit franchie. L'entrave à la rotation provient des interactions intra- et intermoléculaires; dans l'état solide, pour un groupement aussi volumineux que $-\text{CCl}_3$ ou $-\text{BCl}_3$ ce sont probablement les interactions intermoléculaires qui prédominent. Ayant /89/ a développé la théorie détaillée; il a prédit l'apparition d'une nouvelle fréquence de résonance quadripolaire ν_r pour les cas de rotation rapide

$$\nu_r = \frac{\nu}{2} (3 \cos^2 \phi - 1)$$

où ϕ est l'angle entre la liaison chimique considérée et l'axe de rotation. C'est à ce phénomène qu'il attribue la cause de

la disparition de la résonance lors de l'augmentation de température.

D'après le tableau IV-D.1, les coefficients les plus élevés sont ceux de $(\text{CH}_3)_4\text{NBCl}_4$, de l'atome de chlore "organique" du $\text{CH}_2\text{ClOCH}_3.\text{BCl}_3$ et de BCl_3 . Les courbes de température de $(\text{CH}_3)_4\text{NBCl}_4$, (Fig. IV-D.3) montrent bien un début de rotation à partir d'environ -50°C (malheureusement l'étude n'a pas pu être poursuivie à des températures supérieures à cause de l'intensité trop faible des pics). Nous notons également un coefficient relativement élevé pour les complexes de 2-, 3-, et 4-chloropyridine avec HClO_4 ou H_2SO_4 . Ceci pourrait s'expliquer par la configuration spatiale de ces composés : l'anion étant plat, le cation sphérique et volumineux, leur structure cristalline est sans doute moins rigide que celle d'un composé où l'anion serait sphérique mais de petite dimension, ou volumineux mais plan (picrates).

Un début de mouvement de rotation est également noté dans les complexes de BCl_3 étudiés, ceci chaque fois que la molécule ne contient pas d'interactions atomiques s'y opposant. Ainsi pour les atomes de chlore du groupe BCl_3 des complexes de 3- et 4-chloropyridine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ et $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, la valeur du coefficient oscille entre $0,85.10^{-4}$ et $1,01.10^{-4}$ degré⁻¹, et les signaux s'élargissent et disparaissent avant qu'ils ne le fassent pour les autres Cl des complexes; tandis que dans le cas des complexes de 2- $\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N}$, 2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ et CH_3CN où la rotation peut être entravée par un empêchement stérique, les coefficients sont autour de $0,60.10^{-4}$ degré⁻¹.

Nous avons essayé d'étudier ce phénomène de manière plus quantitative en calculant l'énergie d'activation pour la réorientation du groupe $-\text{BCl}_3$ dans les complexes de 2-, 3-, et 4-chloropyridine, et celle du groupe $-\text{CCl}_3$ dans les molécules de 2-, 3-, et 4-chlorotrichlorotoluène, isoélectroniques avec les premiers. Dans ce but, nous avons repris la méthode et les

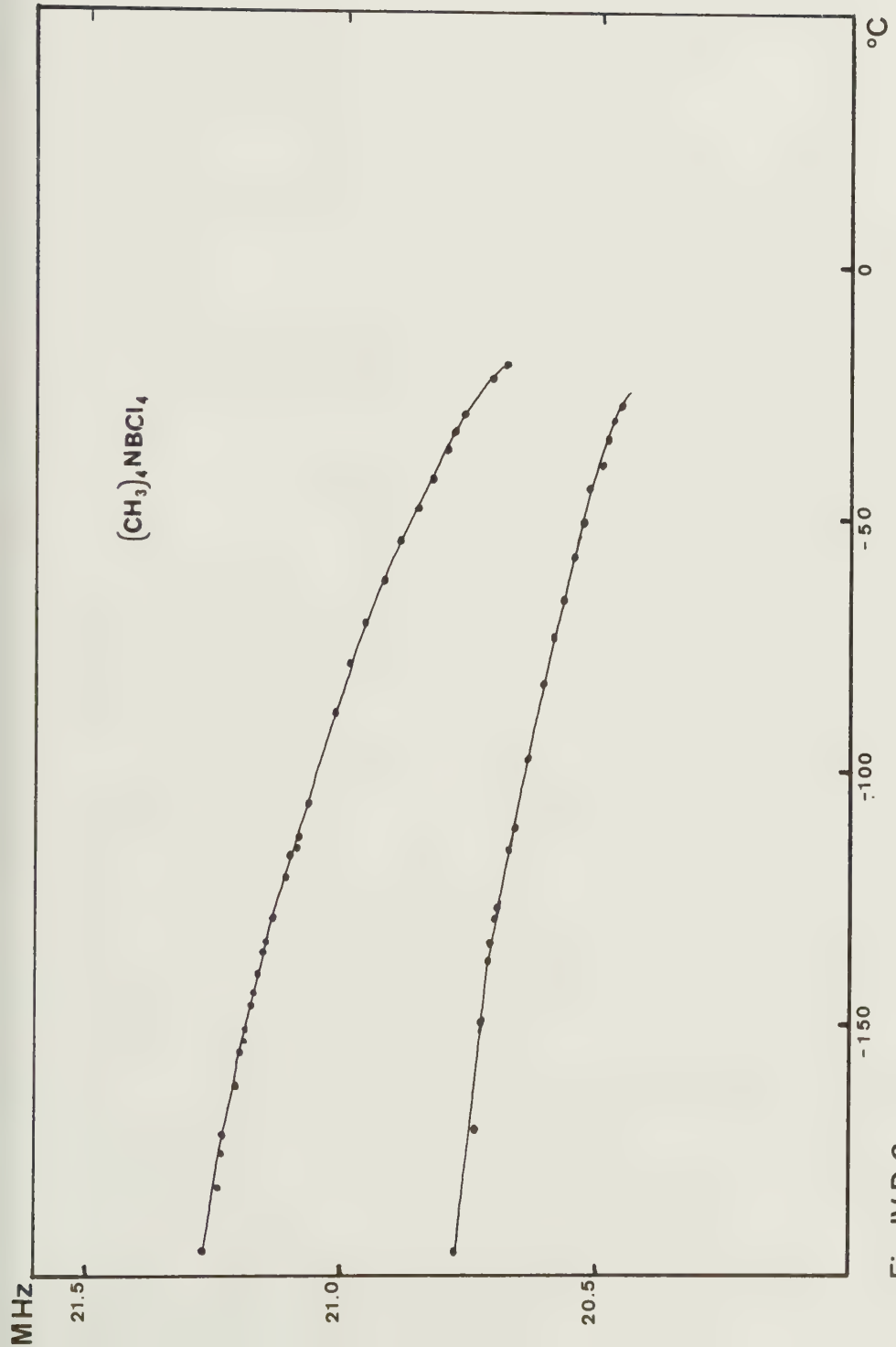


Fig. IV D 3

approximations utilisées par Kiichi, Nakamura et Chihara /90/ dans le cas du 4-chlorotrichlorotoluène. Ces auteurs attribuent "l'excès" du coefficient de température noté pour le groupe $-CCl_3$ par rapport à celui de l'atome de chlore en position para au mode de rotation interne de ce groupe $-CCl_3$, l'atome de chlore isolé étant supposé rigidement attaché à l'édifice moléculaire et ne subissant que le mouvement de libration identique dans toute la molécule. La relation de Bayer-Kushida, donnée en (II.22), correspond aux mouvements de libration de l'ensemble de la molécule, donc également à ceux de l'atome de chlore en position para. En utilisant l'identité :

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \equiv \frac{1}{2} \coth \frac{x}{2}$$

La relation peut s'écrire sous la forme :

$$\nu(T) = \nu_0 \left[1 - \sum_i \frac{3h}{16 \pi^2} \frac{1}{A_i \nu_i} \coth \frac{h \nu_i}{2 k T} \right]$$

où :

$$\nu(T) = \nu_0 \left[1 - \sum_i \frac{\chi_i}{\theta_i} \coth \frac{\theta_i}{2 T} \right]$$

avec :

$$\chi_i = \frac{3 h^2}{16 \pi k A_i}$$

et :

$$\theta_i \equiv \frac{h \nu_i}{k}$$

θ_i est la température de Debye.

Nous pouvons en déduire l'expression du coefficient de température défini par $\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)$:

$$\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = - \sum_i \frac{\chi_i}{2 T^2} \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\theta_i}{2T} \right) \quad (\text{IV-2})$$

Ce coefficient représenterait celui de l'atome de chlore directement lié au noyau benzénique. La différence Δ_r entre ce coefficient et celui du groupe -RCl_3 en rotation est donnée par :

$$\Delta_r = - \frac{\sin^2 \alpha \chi_r}{2T^2} \operatorname{csch}^2 \frac{\theta_r}{2T} \quad (\text{IV-3})$$

avec $\chi_r = 3h^2 / 16\pi^2 k A_r$; $\theta_r = \frac{h\nu_r}{k}$ la température de Debye avec ν_r la fréquence du mode de rotation interne et A_r le moment d'inertie correspondant; α , l'angle entre l'axe de rotation (C-C) et la direction de liaison (R-Cl).

En supposant, comme Nakamura et ses collaborateurs que pour la rotation interne du groupe -RCl_3 , le potentiel a la forme :

$$V = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\theta)$$

(où θ représente l'angle de rotation autour de l'axe C-C, et n est déterminé par la symétrie de la molécule), on peut exprimer la fréquence ν_r du mode de rotation interne en fonction de la barrière de rotation V_0 , puisque $f = (\partial^2 V / \partial \theta^2)_{\theta=0}$ (où f est la constante de force) et :

$$\nu_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{I_r}}$$

$$\nu_r = \frac{n}{2\pi} \sqrt{V_0 / 2I_r}$$

Ainsi la valeur de Δ_r , obtenue expérimentalement, permet de déterminer ν_r (par (IV.3)), puis ν_o (par (IV.4)).

Sur les figures IV-D.4, '5, 6, 7, 8, et 9, nous avons reporté les courbes $\nu(T)$ obtenues expérimentalement pour les six composés étudiés. L'échelle de gauche correspond à l'atome de chlore sur le cycle (courbe 1) tandis que l'échelle de droite correspond aux atomes de chlore du groupe $-MCl_3$ (courbe 2, 3, 4). La forme parabolique :

$$\nu(T) = \nu_o (1 + BT + CT^2)$$

obtenue suivant le raisonnement de Brown /23/, en introduisant l'influence de la température sur le volume, et en négligeant les termes déjà mentionnés dans la partie théorique (II.E) approche bien nos courbes expérimentales. A partir des valeurs de fréquence et de température obtenues, nous avons calculé par la méthode des moindres carrés les coefficients de l'équation (IV.5) pour tous les atomes de chlore des six composés étudiés (*). Ces paraboles permettraient de déterminer ν_o ainsi que les paramètres b_o et g définis dans la section (II.E).

Dans le tableau IV-D.2, nous avons noté les valeurs des fréquences de résonance quadripolaire de 2-, 3-, et 4-chlorotrichlorotoluène, mesurées à des températures de 77°K et à des températures supérieures. Dans le tableau IV-D.3 nous avons reporté les coefficients de la parabole pour tous les atomes de chlore des six composés, ainsi que le coefficient de température $\frac{1}{\nu_o} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)$, calculé à la température $T = 273^\circ K$. L'atome de chlore directement lié au noyau benzénique est noté par Cl_1 et les trois autres par Cl_2 , Cl_3 et Cl_4 . Δ_r est calculé en faisant la différence entre la valeur du coefficient de Cl_1 et la moyenne pondérée des valeurs des coefficients de Cl_2 , Cl_3

(*) Nous tenons à remercier le Département de Chimie Minérale et Analytique qui a bien voulu mettre à notre disposition le calculateur Hewlett Packard, modèle 9100A, avec lequel les calculs ont été effectués.

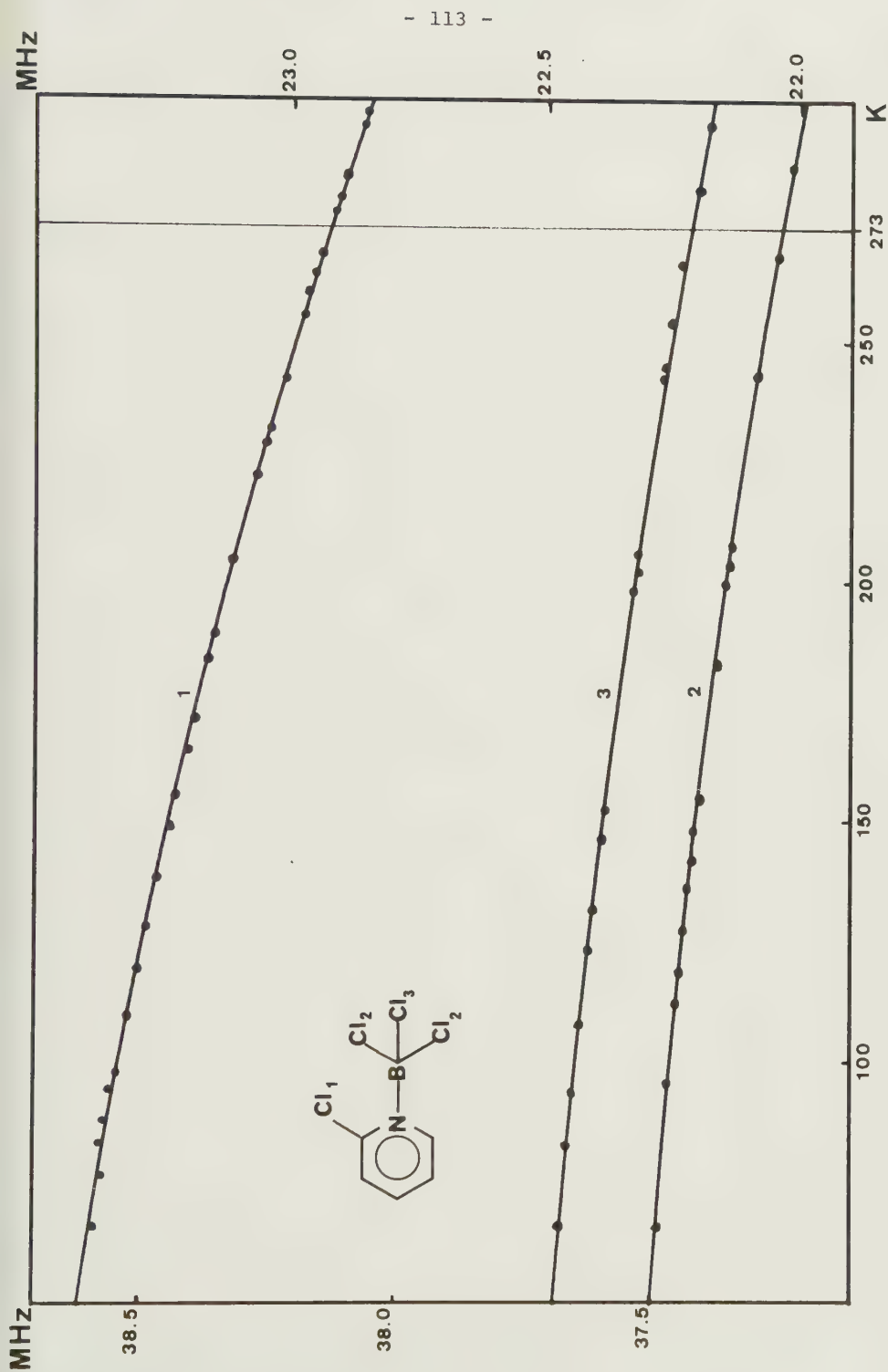


Fig. IV D 4

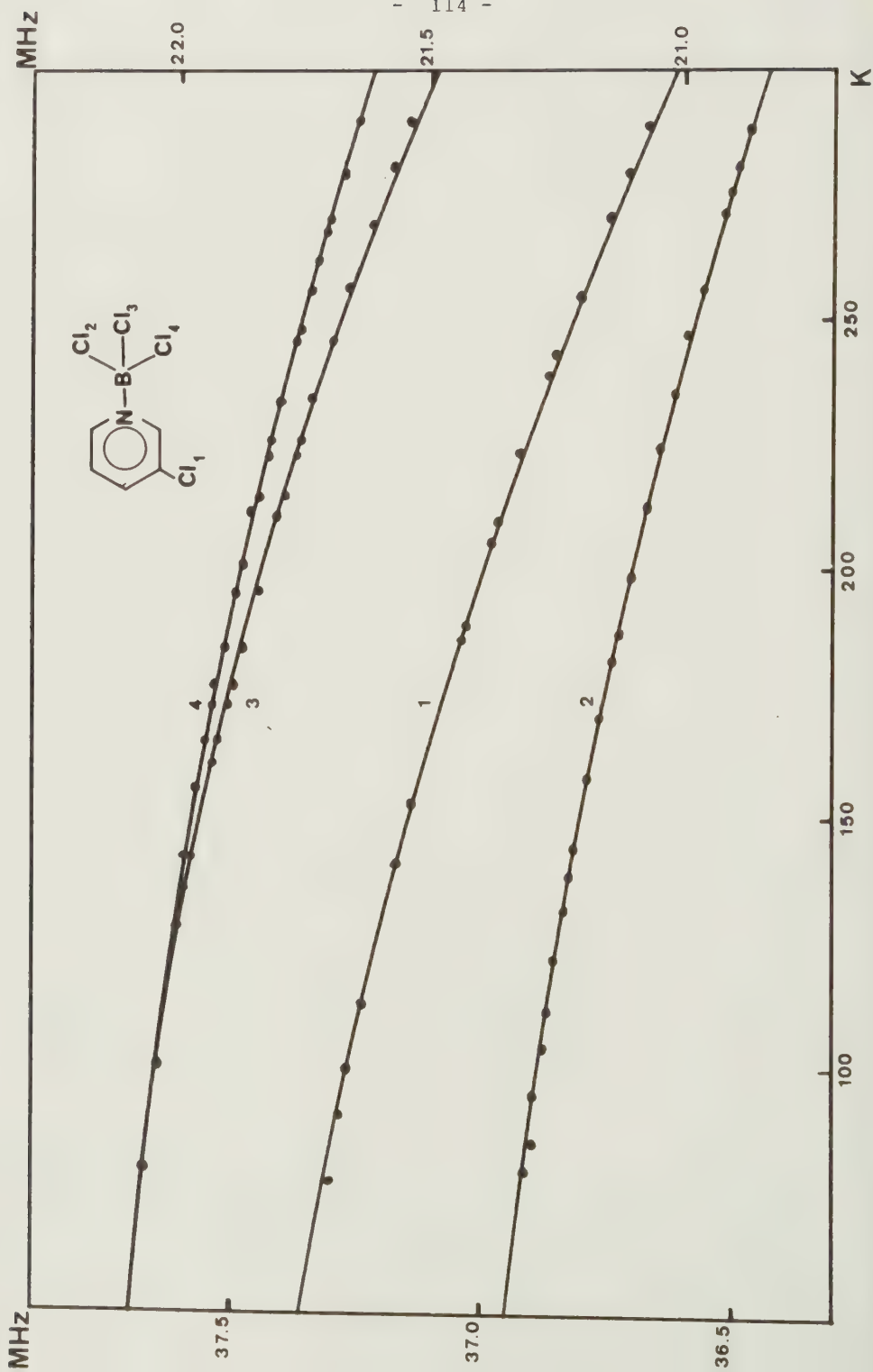


Fig. IV D 5

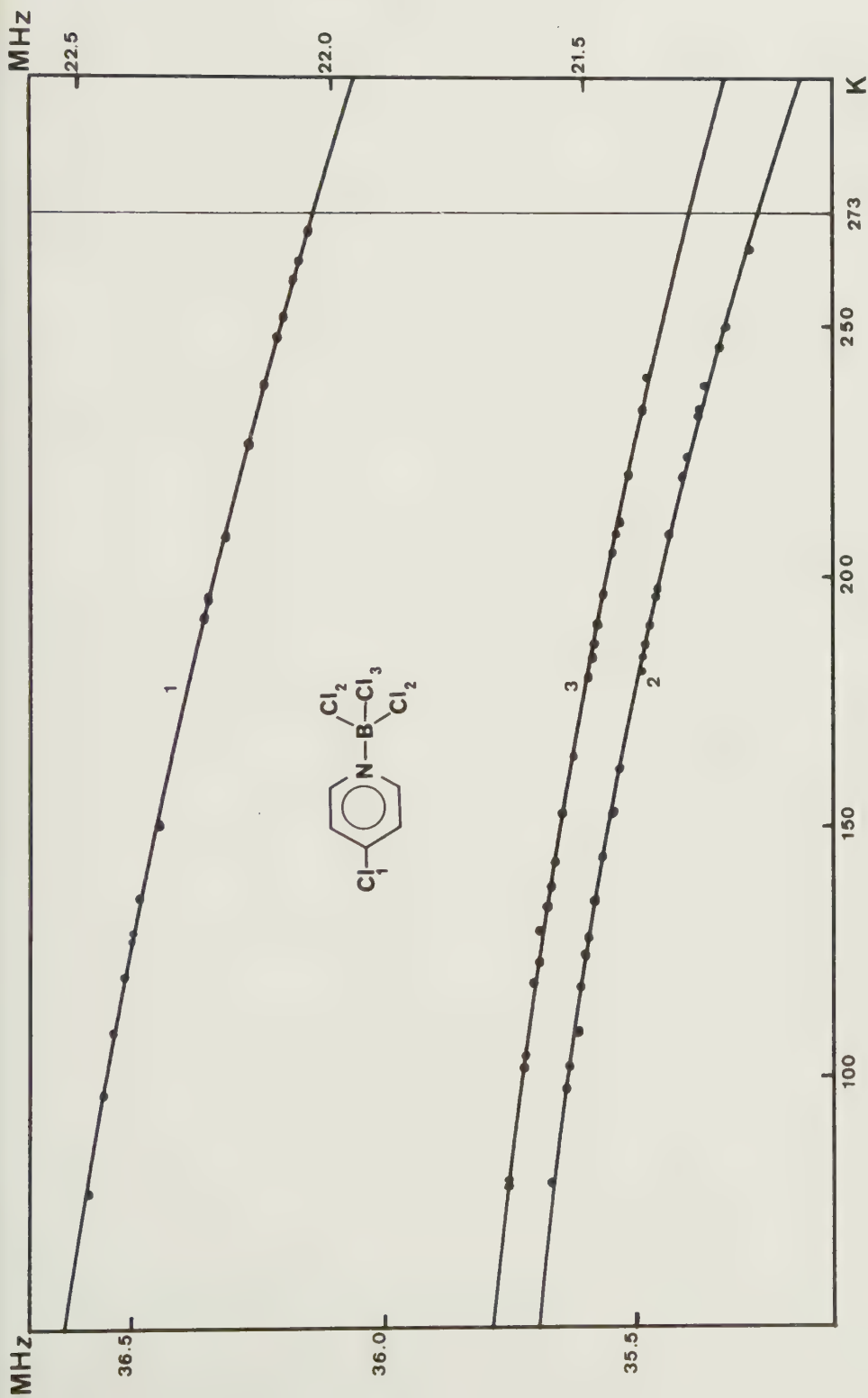


Fig. IV D 6

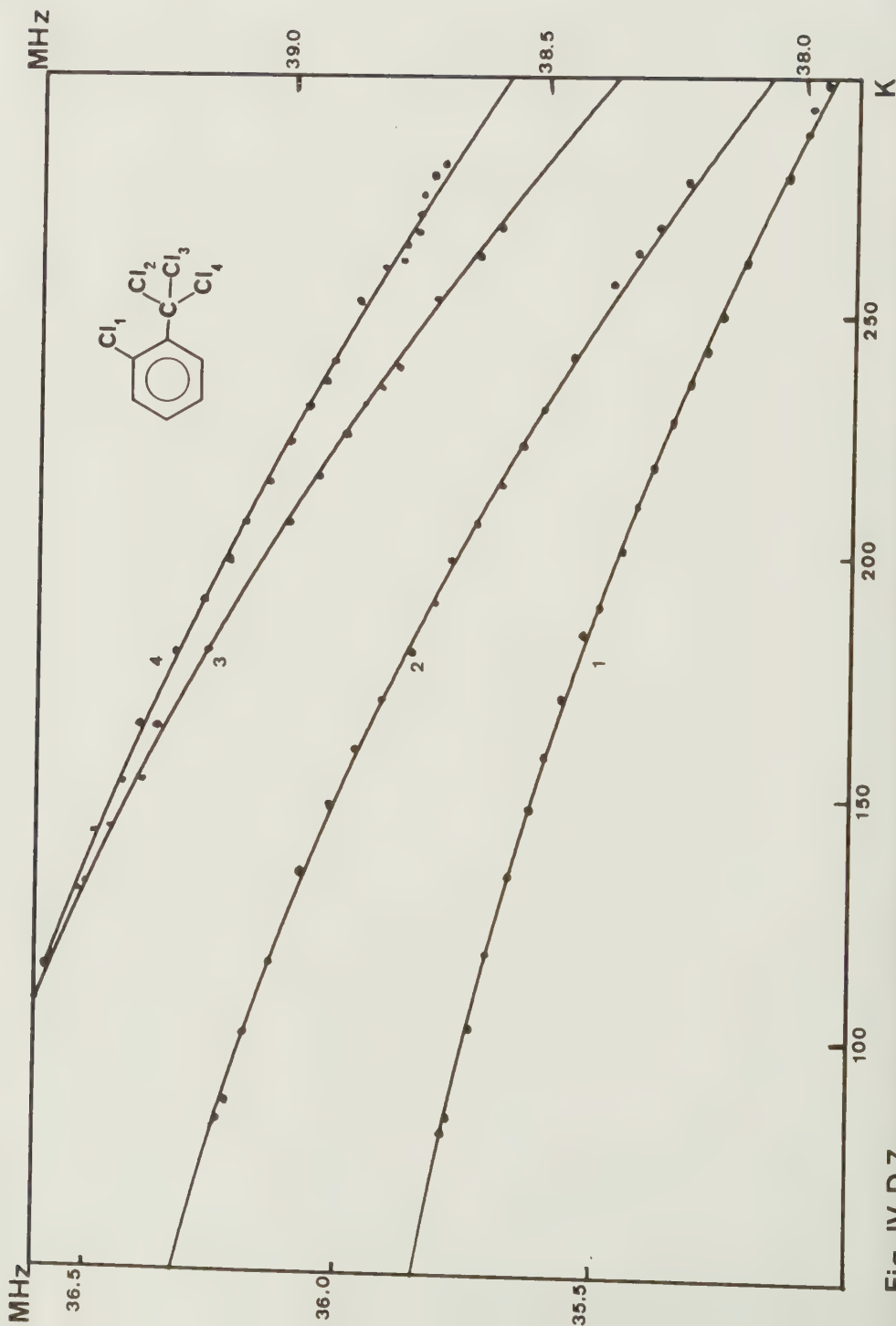


Fig. IV D 7

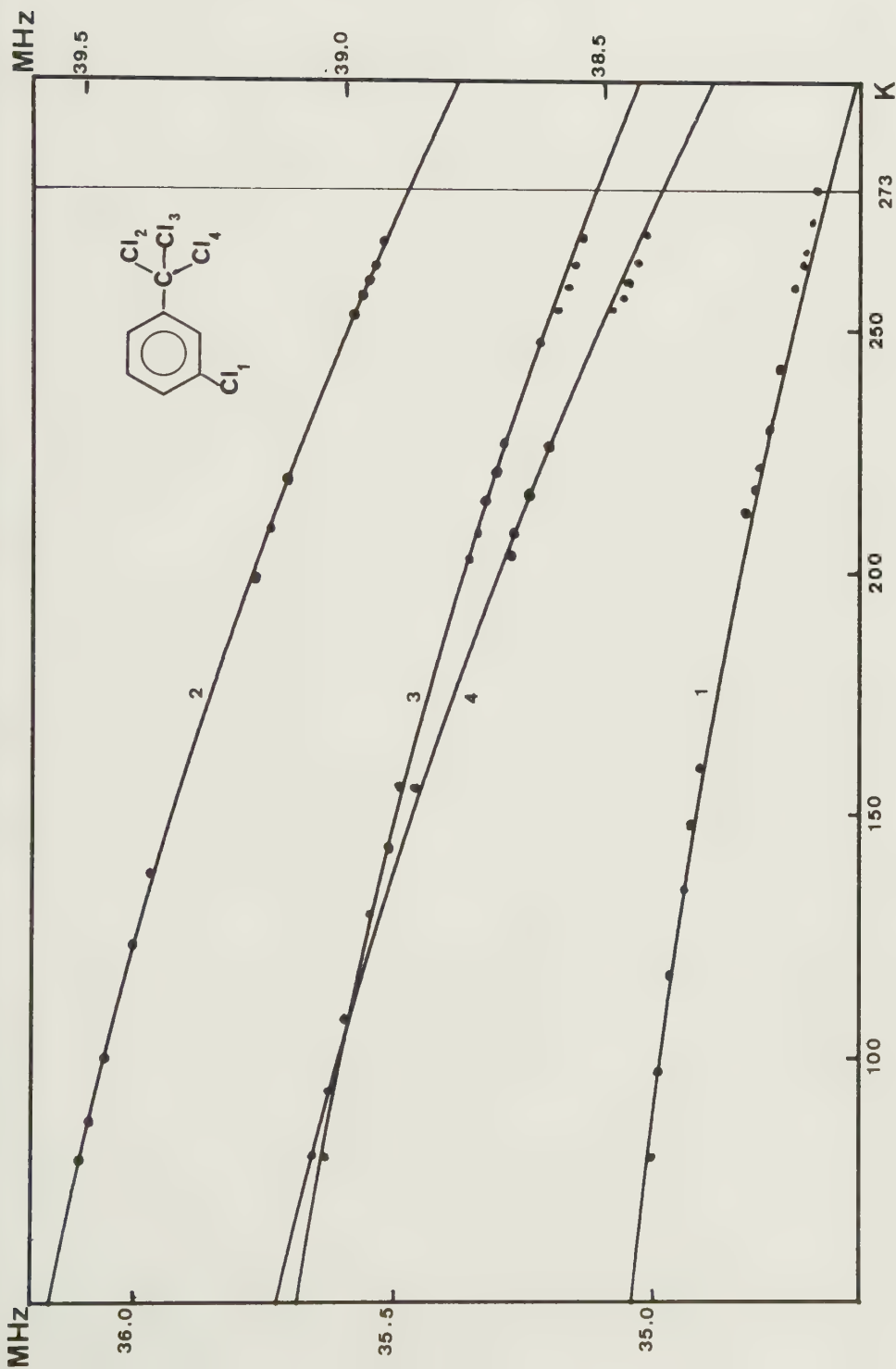


Fig. IVD 8

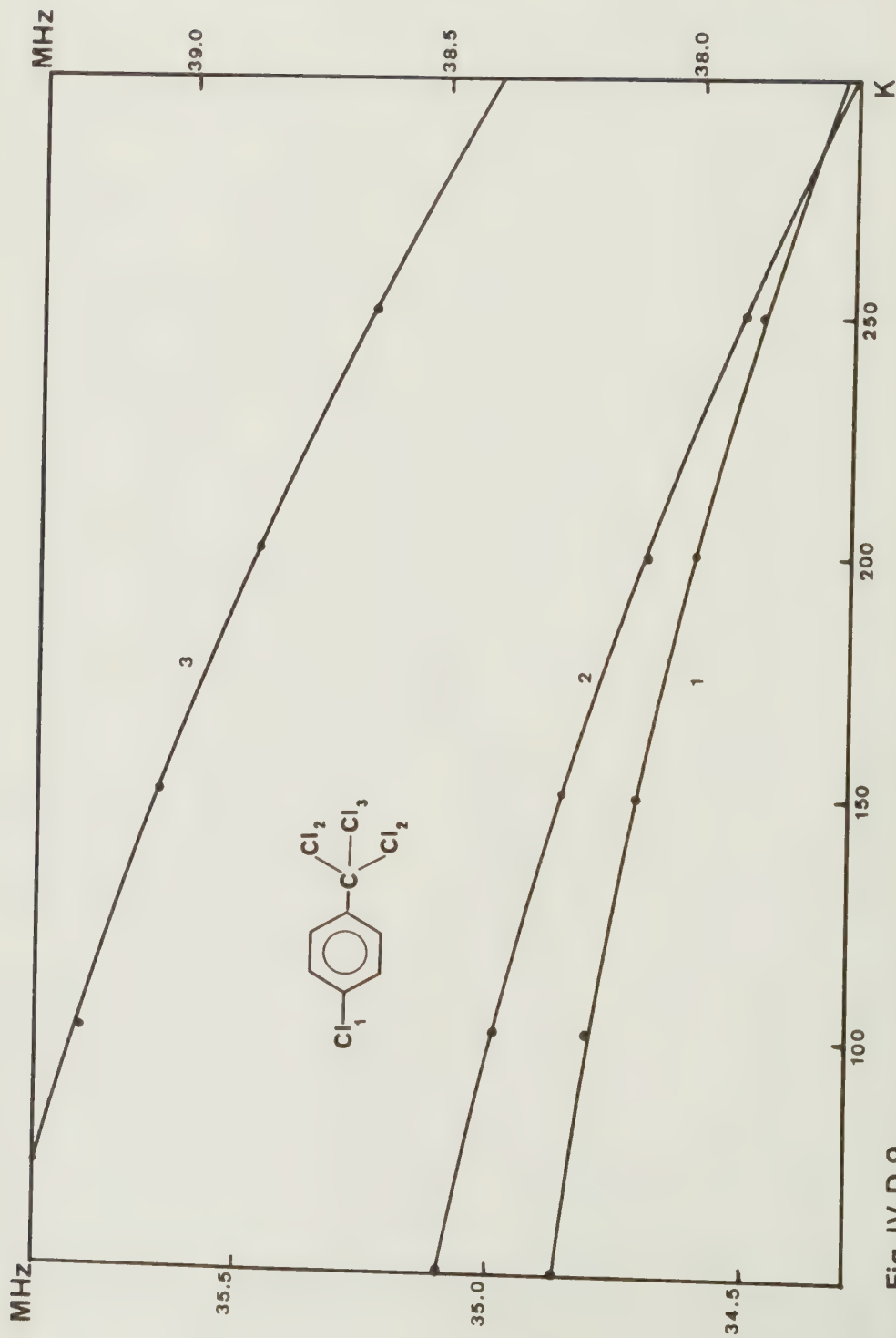


Fig. IV D 9

Tableau IV-D.2 : Fréquences RQN de ^{35}Cl des chlorotri-chlorotoluènes

Composé	Fréquence à 77°K (MHz)	Fréquence (MHz)	A la température de (°K)
$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	35,794	35,127	281,7
	39,153	38,301	264,8
	39,598	38,796	262,0
	39,598	38,796	262,0
$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	35,013	34,685	270,9
	39,044	38,429	269,5
	39,064	38,550	268,7
	39,510	38,929	267,3
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3^*$	34,829	34,42	270,0
	38,440	38,00	225,5
	39,280	38,70	233,3
	39,280	38,70	233,3

(*) Ces valeurs ont été prises sur les courbes présentées par Kiichi Nakamura et Chihara.

Tableau IV-D.3 : Paramètres de l'équation (IV-5) et coefficient de température

Composé	Atome étudié*	ν_O (MHz)	ν_O^B ($\times 10^{-4}$)	ν_O^C ($\times 10^{-6}$)	$\frac{1}{\nu_O} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_{T = 273^\circ K}$ ($\times 10^{-4} \text{ degré}^{-1}$)
$2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{NBCl}_3$	Cl ₁	38,671	- 9,8115	- 3,7052	- 0,7761
	Cl ₂ (1)	22,318	- 3,8033	- 2,3425	- 0,7435
	Cl ₃ (2)	22,515	- 5,2331	- 2,0672	- 0,7337
$3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{NBCl}_3$	Cl ₁	37,429	- 11,4789	- 5,2609	- 1,0741
	Cl ₂	21,392	- 7,1594	- 3,8745	- 1,3236
	Cl ₃	22,120	- 4,1996	- 6,9148	- 1,8966
	Cl ₄	22,129	- 3,5784	- 4,5367	- 1,2810
$4\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{NBCl}_3$	Cl ₁	36,696	- 11,4435	- 3,2918	- 0,8016
	Cl ₂ (2)	21,623	- 4,2134	- 4,8000	- 1,4068
	Cl ₃ (1)	21,722	- 6,4929	- 3,4571	- 1,1678
$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	Cl ₁	35,912	- 10,5700	- 6,1180	- 1,2245
	Cl ₂	39,310	- 13,5540	- 9,2696	- 1,6315
	Cl ₃	39,785	- 19,0637	- 7,0550	- 1,4474
	Cl ₄	39,791	- 16,8488	- 10,1890	- 1,8211
$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	Cl ₁	35,080	- 6,0346	- 3,2131	- 0,6721
	Cl ₂	39,146	- 9,2154	- 4,8663	- 1,0550
	Cl ₃	39,220	- 16,1094	- 4,9982	- 0,9141
	Cl ₄	39,640	- 12,5624	- 5,3597	- 1,1065
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	Cl ₁	34,911	- 6,9910	- 4,1926	- 0,8559
	Cl ₂ (1)	38,572	- 12,7181	- 5,3872	- 1,0923
	Cl ₃ (2)	39,455	- 17,5874	- 5,9004	- 1,2615

(*) Les chiffres entre parenthèses indiquent les rapports d'intensités des atomes.

et Cl_4 . Dans le tableau IV-D.4 nous avons reporté ces valeurs de Δ_r , ainsi que la fréquence de la rotation interne ν_r et la barrière de rotation V_0 . V_0 est calculé pour deux valeurs de l'ordre n de la barrière, $n=3$ et $n=6$, car l'ordre de 4-chloropyridine. BCl_3 et de 4-chlorotrichlorotoluène pour les molécules isolées est de 6, et cet ordre peut être réduit à 3 à l'état solide. Il est vraisemblable que pour tous les composés la barrière d'ordre 3 soit celle qui correspond à la réalité.

Mentionnons encore les paramètres considérés pour le calcul du moment d'inertie.



Pour les pyridines. BCl_3 , nous avons choisi les valeurs de α et de r suivantes :

$$\alpha = 109^\circ$$

$$r_{\text{B-Cl}} = 1,83 \text{ \AA}$$

et pour les chlorotrichlorotoluènes, nous avons repris les valeurs données par Nakamura et ses collaborateurs pour le 4-chlorotrichlorotoluène :

$$\alpha = 108,6^\circ$$

$$r_{\text{C-Cl}} = 1,77 \text{ \AA}$$

Pour les 2-, 3-, et 4-chloropyridine complexés la barrière de potentiel calculée est en bon accord avec la valeur attendue. En effet, la valeur de V_0 du 2-chloropyridine. BCl_3 est indéterminable car Δ_r est petit et positif, ce qui signifie que la rotation du groupe $-\text{BCl}_3$ est entravée, et probablement par l'atome de chlore en ortho (ce fait était d'ailleurs déjà

Tableau IV-D.4 : Fréquence de la rotation interne et barrière de rotation
à T = 273°K

Composé	Δ_r ($\times 10^{-4}$ degré ⁻¹)	ν_r ($\times 10^{12}$ Hz)	$V_{o;n=6}$ ($\times 10^{-20}$ Joules Molécule)	$V_{o;n=6}$ ($\frac{\text{Kcal}}{\text{Mole}}$)	$V_{o;n=3}$ ($\frac{\text{Kcal}}{\text{Mole}}$)
2-ClC ₅ H ₄ N.BCl ₃	+ 0,0391	-	-	-	(∞)
3-ClC ₅ H ₄ N.BCl ₃	- 0,4263	1,4509	2,41	3,37	13,87
4-ClC ₅ H ₄ N.BCl ₃	- 0,5256	1,3044	1,95	2,90	11,21
2-ClC ₆ H ₄ CCl ₃	- 0,4088	1,5279	2,51	3,61	14,46
3-ClC ₆ H ₄ CCl ₃	- 0,3531	1,6438	2,91	4,18	16,74
4-ClC ₆ H ₄ CCl ₃	- 0,3491	1,6529	2,94	4,23	16,92 *

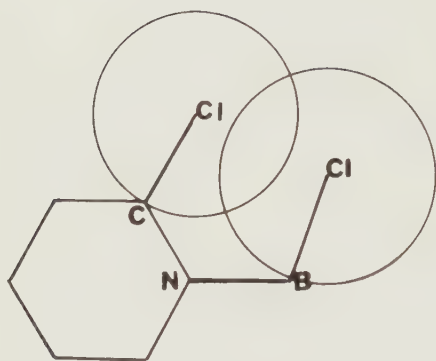
(*) Cette valeur est approximativement le double de celle rapportée par Nakamura et ses collaborateurs /91/ (qui est de $9,2 \pm 0,4$ Kcal/mole). La raison de cette différence nous est obscure, une lettre adressée au Professeur Nakamura est malheureusement restée sans réponse.

prévisible par les coefficients de température relativement bas de tous les atomes de chlore de ce composé (voir le tableau IV-D.3)). Par contre la valeur de V_0 de 3-chloropyridine. BCl_3 et celle 4-chloropyridine. BCl_3 indiquent une rotation probable du groupe $-\text{BCl}_3$, avec une barrière plus basse pour la 4-chloropyridine que pour la 3-chloropyridine - ce qui, là encore, concorde avec les prévisions.

L'analogie entre les structures des chloropyridines. BCl_3 et les chlorotrichlorotoluènes suggérerait une analogie entre la rotation du groupe $-\text{BCl}_3$ et du groupe $-\text{CCl}_3$, mais ceci n'a pas été vérifié expérimentalement. D'après la valeur de V_0 , la rotation du groupe $-\text{CCl}_3$ de $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$ ne semble pas être entravée; cette barrière de potentiel est même plus basse que celle des deux autres chlorotrichlorotoluènes, pour autant que n soit le même. Si nous considérons la structure des molécules de 2-chloropyridine. BCl_3 et de 2-chlorotrichlorotoluène, en rabattant les liaisons B-Cl et C-Cl dans le plan du noyau benzénique et en y portant les rayons de van der Waals des atomes de chlore (valeurs prises sur /91/, où $r_{\text{Cl}} = 1,80 \text{ \AA}$), nous constatons que pour les deux composés, les surfaces de recouvrement (Fig. IV-D.4) sont très semblables; donc si l'entrave à la rotation des groupes RCl_3 provenait d'interactions entre ces groupes et l'atome de chlore en position ortho, elle devrait être identique pour les deux, ce qui ne semble pas être le cas.

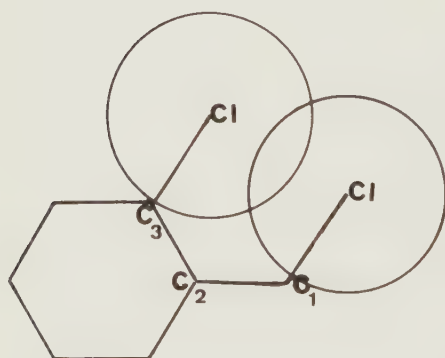
Bien que pour tous les composés sauf pour le $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$ la valeur calculée de la barrière de potentiel coïncide bien avec celle que l'on s'attendrait à obtenir, cependant tout au long du raisonnement nous avons envisagé diverses approximations sans évaluer leur importance respective. En effet :

- parmi les divers modes de vibrations additionnels provenant de l'élévation de la température, nous avons uniquement considéré la contribution du plus dominant d'entre eux, à savoir le mode de rotation interne du groupe $-\text{RCl}_3$;



$$\begin{aligned}\overline{NC} &= 1,32 \text{ \AA} \\ \overline{NB} &= 1,567 \text{ \AA} \\ \overline{BCl} &= 1,83 \text{ \AA} \\ \overline{CCl} &= 1,70 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\angle NCCl &= 121^\circ \\ \angle BNC &= 116^\circ \\ \angle ClBN &= 109,9^\circ\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\overline{C_1Cl} &= 1,70 \text{ \AA} \\ \overline{C_1C_2} &= 1,39 \text{ \AA} \\ \overline{C_2C_3} &= 1,52 \text{ \AA} \\ \overline{C_3Cl} &= 1,77 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\angle C_2C_3Cl &= 101,8^\circ \\ \angle C_1C_2C_3 &= 116^\circ \\ \angle ClC_1C_2 &= 121^\circ\end{aligned}$$

Fig. IV-D.4 : Schéma des molécules $2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{NBCl}_3$ et $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$ avec la représentation du rayon de van der Waals des atomes de chlore.

- nous avons évalué les divers paramètres géométriques sans le support d'une étude cristallographique précise;
- et surtout :
- nous avons fait l'hypothèse que l'atome de chlore lié directement au noyau benzénique est rigidement lié au reste de la molécule; et de plus nous avons supposé que les mouvements de libration moléculaire affectent identiquement tous les atomes de la molécule.

En ce qui concerne l'interprétation des barrières de rotation, il faut souligner que nous ignorons totalement l'influence du milieu cristallin; et il se pourrait que cette influence soit la plus importante.

Une étude cristallographique détaillée rendrait possible l'évaluation de la plupart de ces approximations et permettrait une étude sur des bases plus solides.

E.- CALCUL THEORIQUE PAR LA METHODE CNDO APPLIQUEE AUX
CHLOROPYRIDINES.

Au cours de ce travail nous avons essayé d'obtenir des informations sur la structure électronique par des calculs théoriques. Ces calculs d'orbitales moléculaires sont basés sur la méthode C.N.D.O. (Complete Neglect of Differential Overlap). Avant de commencer la discussion des résultats obtenus, mentionnons brièvement la théorie de cette méthode.

E.1 - Méthode C.N.D.O.

En toute rigueur la fonction d'onde d'un système composé d'électrons et de noyaux est solution de l'équation de Schrödinger

$$H \psi = E \psi$$

où l'opérateur hamiltonien H contient des termes cinétiques relatifs aux noyaux et aux électrons ainsi que des termes d'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux. Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger indépendante du temps n'ont été obtenues que dans le cas de systèmes mono-électroniques et de systèmes biélectroniques simples. Pour calculer la fonction d'onde d'un système plus complexe à plusieurs électrons, deux méthodes d'approximations ont été développées : la méthode de Heitler - London - Pauling - Slater, ou de liaison de valence, où la fonction d'onde moléculaire est construite à partir des fonctions d'ondes décrivant la liaison chimique entre des paires d'atomes; et la méthode de Hund - Mulliken, ou d'orbitales moléculaires, où la fonction d'onde de chaque électron est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. En introduisant l'approximation de Born-Oppenheimer (qui consiste à séparer les mouvements électroniques des mouvements nucléaires), et l'approximation orbitale ou de Hartree (dans laquelle un produit de fonctions monoélectroniques appelées orbitales est utilisé comme fonction approchée et qui correspond à un modèle où chaque électron se meut indépendamment des autres dans un champ créé par les noyaux et tous les autres électrons),

la fonction d'onde d'un système à n électrons s'écrit comme le déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitales

$$\psi(1,2\dots n) = N \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_n(1) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

où la spin-orbitale d'un électron i est le produit d'une fonction spatiale ϕ_i décrivant le mouvement du i-ième électron et d'une fonction de spin η_i du i-ième électron :

$$\psi_i(x,y,z,\sigma) = \phi_i(x,y,z) \cdot \eta_i(\sigma)$$

La méthode auto-cohérente de Hartree-Fock /92/ permet d'obtenir les meilleures spin-orbitales d'un tel système. Une fois la fonction d'onde globale trouvée, la détermination des orbitales spatiales ϕ_i se fait par l'application de la méthode des variations sous la forme des multiplicateurs de Lagrange, ce qui mène aux équations différentielles de Hartree-Fock :

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

avec $F = H^{\text{core}} + \sum_j (2J_j - K_j)$
 où H^{core} est l'hamiltonien du i-ième électron, évoluant dans le champ de tous les noyaux accompagnés de leurs électrons des couches internes; J_j est l'opérateur de Coulomb entre 2 électrons, K_j , l'opérateur d'échange, définis par leur action sur ϕ_j , et ϵ_i , les valeurs propres des équations de Hartree-Fock, c'est-à-dire les énergies monoélectroniques associées aux fonctions propres, les spin-orbitales. Ce procédé est auto-cohérent et les équations sont résolues par itérations successives, ce qui augmente considérablement le volume des calculs et nécessite le recours à des ordinateurs puissants.

Il existe de nombreuses techniques de résolution des équations de Hartree-Fock. Dans le cas des molécules, l'approximation "Linéaire Combination of Atomic Orbitals" L.C.A.O., due à

Mulliken (selon laquelle les orbitales moléculaires sont construites sur la base de fonctions atomiques orthonormales connues comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_μ centrées sur les atomes de la molécule), est la plus utilisée. Ainsi :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu, \quad i = 1, \dots, n$$

et $m \geq n$

La forme la plus simple et la plus fréquemment utilisée pour les orbitales atomiques χ_μ est celle suggérée par Slater :

$$\chi_\mu(1) = N_\mu \cdot r_1^m e^{-\xi r} Y_\mu(\theta, \phi)$$

$Y_\mu(\theta, \phi)$ étant les harmoniques sphériques. Les équations menant aux coefficients $C_{\mu i}$ et aux paramètres ξ ont été établies en premier par Roothaan /93/. Elles forment le système d'équations suivant appelé équations de Roothaan :

$$\sum_{\nu=1}^m \left[F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} \right] C_{\nu i} = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, n \\ \mu = 1, \dots, m \end{matrix}$$

où les éléments de matrice F de l'hamiltonien de Hartree-Fock sont définis par :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

avec :

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu(1) | H^{\text{core}}(1) | \chi_\nu(1) \rangle$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda, \rho=1}^m P_{\lambda\rho} \left[\langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\rho \rangle \right]$$

$$P_{\lambda\rho} = 2 \sum_i^{\text{O.M. occupée}} C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (\lambda, \rho = 1, \dots, m)$$

et où les matrices P , G et F sont appelées respectivement matrice de densité, matrice d'interaction interélectronique et matrice Hartree-Fock.

Cette équation de Roothaan peut s'exprimer sous forme matricielle par :

$$CF = ECS$$

où E est la matrice diagonale composée par les ϵ_i , valeurs propres des équations de Hartree-Fock.

La résolution des équations de Roothaan nécessite le calcul d'un nombre d'intégrales moléculaires mono - et biélectroniques croissant comme N^4 si N est le nombre d'orbitales atomiques choisies pour représenter la structure électronique de la molécule. La méthode C.N.D.O. (Complete Neglect of Differential Overlap) repose sur des approximations qui permettent de diminuer le nombre d'intégrales moléculaires à calculer en s'affranchissant totalement de celles qui sont tri- et tétracentriques. Enumérons les différentes approximations que comporte cette méthode :

Approximation 1 : Pour chaque atome de la molécule étudiée on distingue le coeur non polarisable (formé du noyau et des électrons des couches internes) et les électrons de valence.

Approximation 2 : On suppose que les orbitales atomiques χ_μ forment une base orthonormée; on peut donc poser :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu(1) | \chi_\nu(1) \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

Approximation 3 : On néglige les termes de répulsion électronique faisant intervenir une charge de recouvrement. Ainsi :

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\rho) &= \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\lambda(2) \chi_\rho(2) \rangle = \\ &= \gamma_{\mu\lambda} \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\rho} \end{aligned}$$

Approximation 4 : On néglige les intégrales d'attraction de coeur faisant intervenir une charge de recouvrement. Ainsi :

$$\langle \chi_\mu(1) | V_B | \chi_\nu(1) \rangle = 0 \quad \text{si } \mu \neq \nu$$

où V_B est le potentiel de l'atome B et χ_μ et χ_ν appartiennent à l'atome A.

Approximation 5 : On admet que les intégrales $\gamma_{\mu\lambda}$ (définies dans l'approximation 3) ne dépendent que de la nature des atomes A et B sur lesquels sont centrées les orbitales atomiques χ_μ et χ_λ , et non de la nature de ces orbitales atomiques. De même

$\langle \chi_\mu(1) | V_B | \chi_\mu(1) \rangle$ ne dépend que de A et B et non de χ_μ . Ainsi :

$$\gamma_{\mu\lambda} = \gamma_{AB}$$

$$\text{et : } \langle \chi_\mu(1) | V_B | \chi_\lambda(1) \rangle = V_{AB}$$

(avec V_{AB} , le potentiel d'interaction entre un électron de valence de l'atome A et le coeur de l'atome B).

Approximation 6 : Les éléments non diagonaux de la matrice de coeur, entre les orbitales atomiques χ_μ centrées sur l'atome A et les χ_ν centrées sur l'atome B, sont évaluées de la manière suivante :

$$H_{\mu\nu} \equiv \beta_{AB} S_{\mu\nu}$$

où le paramètre β_{AB} ne dépend que des atomes A et B; il est évalué de façon empirique.

Finalement les éléments de la matrice F s'écrivent dans l'approximation C.N.D.O. :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB})$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

Les quantités suivantes restent à déterminer : $U_{\mu\mu}$ (l'énergie cinétique et potentielle d'un électron appartenant à $\mu\mu$); γ_{AA} ; γ_{AB} ; V_{AB} ; et β_{AB}^0 . Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour évaluer ces constantes de façon empirique ou par le calcul. Dans les programmes d'ordinateur, nous utilisons la technique employée par Pople et collaborateurs dans la méthode CNDO-2 /94/, et CNDO/BW (BW symbolisant Boyd et Whitehead) /95/.

La valeur de la méthode CNDO réside dans le fait que les auteurs ont cherché à conserver un caractère essentiel des équations de Roothaan : l'invariance des énergies des orbitales moléculaires (et de l'énergie totale de la molécule), à une transformation unitaire de la base des orbitales atomiques; et également leur invariance par rapport à l'hybridation des fonctions de base d'orbitales atomiques.

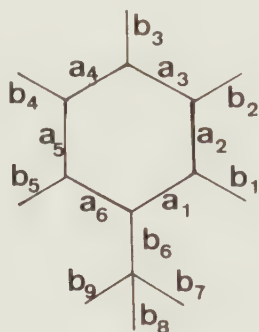
E.2 - Discussion des résultats

Les programmes CNDO ont été fournis par le "Quantum Chemistry Program Exchange" (QCPE), de l'Université d'Indiana, à Bloomington aux Etats-Unis. Nous avons utilisé la version des programmes CNDO/BW remaniée par Dr J. Weber* pour pouvoir être appliqués à des molécules plus volumineuses, ainsi que les programmes CNDO/2. Les calculs ont été faits sur l'ordinateur CDC 3800 du Centre Cantonal d'Informatique de Genève.

Parmi les composés étudiés les seules déterminations de structures moléculaires que nous avons trouvées dans la littérature étaient celle de la pyridine /96/ et celle de son chlorhydrate /97/ pour la partie organique, et celle des complexes de BCl_3 avec la triméthylamine /98/ et l'acétonitrile /69/ pour

(*) Nous tenons à remercier Dr J. Weber, chef des travaux, pour l'aide qu'il nous a apportée dans la programmation, ainsi que les conseils qu'il a bien voulu nous donner tout au long de ce travail.

la partie du groupe BCl_3 . Nous nous sommes basés essentiellement sur ces paramètres pour déterminer la géométrie de nos composés. Dans le tableau IV-E.1 nous avons reporté les différents paramètres pris pour le chlorobenzène, les 2-, 3-, et 4-chloropyridines, les 2-, 3-, et 4-chloropyridines protonées, et les 2-, 3-, et 4-chloropyridines. BCl_3 , en utilisant les symboles d'angles et de distances suivants :



Pour le chlorobenzène, les pyridines non complexées et les pyridines protonées, les calculs ont été effectués selon la méthode CNDO/BW; tandis que pour les complexes des pyridine. BCl_3 , nous avons utilisé la méthode de CNDO/2 - sans orbitales d. En fait, ainsi que nous le verrons plus loin avec plus de détails, nous n'avons pas constaté de différence très marquée entre les résultats obtenus par ces différentes méthodes.

Notre but est de comparer les valeurs expérimentales des constantes de couplage quadripolaire avec les valeurs calculées par ces méthodes d'approximation, pour un même noyau dans des molécules assez semblables. La matrice de population, notée par $P_{\lambda\rho}$ dans notre introduction théorique est donnée sur les programmes. La matrice q_{ij} du gradient de champ électrique peut être déduite de ces populations, puisque ses éléments diagonaux sont donnés par les relations (II-14) de Townes et Dailey et le calcul des éléments non diagonaux se ramène à

Tableau IV-E.1 : Paramètres géométriques des composés étudiés

Distances Å	C_6H_5Cl	$2-ClC_5H_4N$	$3-ClC_5H_4N$	$4-ClC_5H_4N$	$2-ClC_5H_4NH^+$ ou $(2-ClC_5H_4N)BCl_3$	$3-ClC_5H_4NH^+$ ou $(3-ClC_5H_4N)BCl_3$	$4-ClC_5H_4NH^+$ ou $(4-ClC_5H_4N)BCl_3$
$a_1 = a_6$	1,394	1,340	1,340	1,340	1,32	1,32	1,32
$a_2 = a_5$	1,394	1,394	1,394	1,394	1,42	1,42	1,42
$a_3 = a_4$	1,394	1,394	1,394	1,394	1,40	1,40	1,40
b_1	1,084	1,735	1,084	1,084	1,700	1,084	1,084
b_2	1,084	1,080	1,700	1,080	1,084	1,700	1,084
b_3	1,084	1,077	1,077	1,700	1,084	1,084	1,084
b_4	1,084	1,080	1,080	1,080	1,084	1,084	1,084
b_5	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
b_6	1,70	-	-	-	1,03 *	1,03	1,03
					(1,568)	(1,568)	(1,568)
$b_7 = b_8 = b_9$	-	-	-	-	1,83	1,83	1,83

Angles (°)	C_6H_5Cl	$2-ClC_5H_4N$	$3-ClC_5H_4N$	$4-ClC_5H_4N$	$2-ClC_5H_4NH^+$ ou $(2-ClC_5H_4NCl_3)$	$3-ClC_5H_4NH^+$ ou $(3-ClC_5H_4NCl_3)$	$4-ClC_5H_4NH^+$ ou $(4-ClC_5H_4NCl_3)$
$\angle a_1a_2 = \angle a_5a_6$	120°	123°53'	123°53'	123°53'	118°	118°	118°
$\angle a_2a_3 = \angle a_4a_5$	120°	118°32'	118°32'	118°32'	115°	115°	115°
$\angle a_3a_4$	120°	118°20'	118°20'	118°20'	125°	125°	125°
$\angle a_1a_6$	120°	116°50'	116°50'	116°50'	128°	128°	128°
$\angle a_1b_1 = \angle a_5b_6$	120°	115°53' **	115°53'	115°53'	121°	121°	121°
$\angle b_2a_3 = \angle a_4b_4$	120°	121°18'	121°18', ϕ	121°18'	122°30'	122°30', ϕ	122°30'
$\angle a_3b_3$	120°	120°50'	120°50'	120°50'	117°30'	117°30'	117°30'
$\angle a_1b_6$	120°	-	-	-	116°	116°	116°
$\angle b_7b_8 = \angle b_8b_9 = \angle b_9b_7$	-	-	-	-	109° $\phi\phi$	109° $\phi\phi$	109° $\phi\phi$
$\angle b_6b_8 = \angle b_6b_7 = \angle b_7b_6$	-	-	-	-	109°56'	109°56'	109°56'

(*) La valeur de $b_6 = a_{N-H} = 1,03 \text{ \AA}$ a été choisie d'après les valeurs de NH_4^+ , qui sont de $1,034 \text{ \AA}$.

(**) $\angle b_1b_5$ vaut $114^\circ56'$ pour le 2-chloropyridine, et 114° pour le 2-chloropyridine. H^+ . Le même angle déterminé pour le 2,6-dichloropyridine est de $113^\circ50' / 59/$.

(ϕ) $\angle b_2b_4$ vaut $124^\circ56'$ pour le 3-chloropyridine, et 120° pour le 3-chloropyridine. H^+ ; le même angle déterminé pour le 3,5-dichloropyridine est de $122^\circ23' / 59/$.

($\phi\phi$) La configuration spatiale du groupe BCl_3 correspond à la configuration (A) (voir plus loin dans cette section) pour les composés 3-, et 4-chloropyridine. BCl_3 , et à la configuration (B) pour le 2-chloropyridine. BCl_3 .

l'évaluation des intégrales $(\chi_i; q_{jk} \chi_j)$ pour les orbitales p, avec i, j et k représentant l'un ou l'autre des axes x, y, z des orbitales moléculaires. De toutes ces intégrales, seules celles du type $(\chi_i; q_{ij} \chi_j)$ sont non nulles; les autres s'annulant soit par des évaluations explicites soit par des considérations de symétrie. L'évaluation explicite de $(\chi_i; q_{jk} \chi_j)$ et sa comparaison avec q_{zz} donne pour tout i différent de j :

$$|q_{ij}| = \frac{3}{2} n_{ij} q_0$$

où n_{ij} est la population des orbitales χ_{ij} . Ainsi, la matrice q_{ij} peut être construite à partir de la matrice de population. La diagonalisation de cette matrice q_{ij} donne les valeurs propres q'_{ii} qui permettent le calcul des constantes de couplage quadripolaire ($e^2 Q q'_{ii} / h$) et des directions des axes principaux par rapport aux axes moléculaires. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV-E.2 pour tous les composés mentionnés ci-dessus ainsi que les valeurs du paramètre d'asymétrie, celles de la fréquence de résonance quadripolaire (ν_{CNDO}) qui en découle, et celles de la fréquence de résonance ($\nu_{\text{exp.}}$) obtenue expérimentalement. Dans le tableau (IV-E.3) nous avons noté les différences (Δ) de fréquences du ligand libre et du ligand complexé; Δ_{CNDO} désignant la différence obtenue par les calculs d'approximation, et $\Delta_{\text{exp.}}$, la différence déterminée d'après les valeurs expérimentales.

Le premier point constaté dans le tableau IV-E.2 est que l'ordre de l'évolution des constantes de couplage (ou des fréquence de résonance) théoriques en passant de 2-chloropyridine à 4-chloropyridine puis à 3-chloropyridine, concorde bien avec l'ordre des fréquences mesurées expérimentalement, bien que les différences entre deux fréquences calculées soient environ doubles de celles entre fréquences mesurées. D'après le tableau IV-E.3, ce même ordre est suivi dans les complexes de BCl_3 et les complexes protonés sauf dans le cas de la 3-chloropyridine. H^+ où la valeur calculée de la constante de couplage est bien plus élevée que la valeur attendue.

Tableau IV-E.2 : Résultats des calculs CNDO appliqués à l'atome de chlore

Composé	$\frac{e^2 Qq_{zz}}{h}$ CNDO (MHz)	η CNDO (%)	ν CNDO (MHz)	ν exp. (MHz)
C_6H_5Cl	- 65,91	3,8	32,96	34,62
$2-ClC_5H_4N$	- 62,83	10,8	31,47	34,19
$3-ClC_5H_4N$	- 68,55	2,1	34,28	35,24
$4-ClC_5H_4N$	- 65,74	5,9	32,89	34,89
$2-ClC_5H_4N.H^+$	- 73,56	13,6	36,89	37,55
$3-ClC_5H_4N.H^+$	- 86,03	2,3	43,02	37,05
$4-ClC_5H_4N.H^+$	- 77,71	8,3	38,98	35,95
$2-ClC_5H_4N.BCl_3$	- 78,89	15,5	39,60	38,57
$3-ClC_5H_4N.BCl_3$	- 83,69	12,8	41,96	37,30
$4-ClC_5H_4N.BCl_3$	- 77,33	4,9	38,69	36,58

Tableau IV-E.3 : Différence de fréquences RQN du ^{35}Cl entre les formes complexée et non complexée, calculée par la méthode CNDO

Composé	Δ CNDO (MHz)	Δ exp. (MHz)
$2-ClC_5H_4N.H^+$	5,42	3,36
$3-ClC_5H_4N.H^+$	8,74	1,81
$4-ClC_5H_4N.H^+$	6,09	1,06
$2-ClC_5H_4N.BCl_3$	8,13	4,38
$3-ClC_5H_4N.BCl_3$	7,68	2,06
$4-ClC_5H_4N.BCl_3$	5,80	1,69

A partir des matrices q_{ij} (définies dans le système d'axes moléculaires XYZ) et q'_{ij} (dans le système d'axes principal X'Y'Z' du gradient de champ), il est possible de calculer les vecteurs propres et d'en tirer ses cosinus directeurs. En faisant ce calcul pour les atomes de chlore de nos composés, nous pouvons déduire la valeur de l'angle α entre la direction du gradient de champ et l'axe des X défini sur Fig. IV-E.1 ci-dessous. Notons par β l'angle entre la direction de la liaison C-Cl et cet axe X, dont la valeur était donnée dans le tableau IV-E.1 par la géométrie choisie.

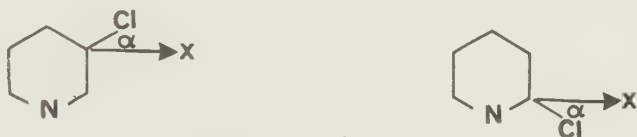


Fig. IV-E.1

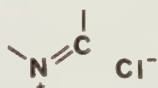
Toutes ces valeurs sont rapportées sur le tableau IV-E.4.

Tableau IV-E.4 - Valeurs de l'angle

Composé	2ClPy	3ClPy	4ClPy	2ClPyH ⁺	3ClPyH ⁺	4ClPyH ⁺	2ClPyBCl ₃	3ClPyBCl ₃	4ClPyBCl ₃
α (°)	12,68	28,07	90,00	1,24	30,94	90,00	0,53	30,13	90,00
β (°)	32,53	27,88	90,00	33,00	30,00	90,00	33,00	30,00	90,00

Selon ce tableau, la direction du gradient de champ électrique de tous les composés de 3-, et 4-chloropyridine complexés et non complexés suit la direction de la liaison C-Cl choisie, alors qu'une déviation importante est notée pour la 2-chloropyridine et ses deux complexes. D'après ces calculs théoriques, la direction du gradient de champ principal se dirige de manière prononcée vers l'atome d'azote, et ceci s'accroît lors de la complexation. Dans les composés de la 2-chloropyridine, la différence entre la configuration initialement supposée de la liaison C-Cl et celle qui découle des calculs théoriques pourrait provenir d'un mauvais choix des paramètres géométriques, mais ceci

en partie seulement ainsi que nous le verrons plus loin. Cette différence reflète surtout un effet conjugatif semblable à l'effet constaté pour les amines halogénées. A part le composé $(\text{CH}_2\text{Cl})_3\text{N}$ récemment mentionné dans la littérature, les amines α -halogénées sont inconnues et les β -halogénées sont peu stables. En effet l'atome d'halogène est extrêmement mobile et il est facilement éliminé avec formation du cation $\text{R} = \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, ou remplacé par d'autres groupements. Dans le cas de la 2-chloropyridine on peut supposer, non pas l'élimination du chlore, mais une migration des charges négatives provenant de la paire électronique isolée de l'atome d'azote vers l'atome de chlore, ce qui peut être décrit en termes de résonance par la structure :



La charge négative accumulée sur l'atome de chlore est alors attirée par l'atome d'azote chargé positivement, ce qui provoque une déformation des gradients de champ principaux et donc de la direction de la liaison C-Cl. Cependant cette hypothèse ne pourra pas être invoquée pour les complexes car ici il n'y a plus d'électrons libres. Rappelons que ces résultats ressortent uniquement des calculs CNDO et n'ont pas de base expérimentale.

Tout ce qui précède semble confirmer une certaine délocalisation de la charge électronique entourant l'atome de chlore, elle semble en effet s'étendre à l'intérieur du triangle formé par les atomes d'azote, de carbone et de chlore. Il est alors intéressant de reprendre le cas des 3,5- et 2,6-dichloropyridines pour lesquels le paramètre d'asymétrie est déterminé avec précision /59/, et de voir si l'hypothèse ci-dessus s'y justifie également. Dans la section IV-A.2b nous avons envisagé la possibilité d'un effet conjugatif entre la paire d'électrons isolée de l'atome de chlore et le système π des pyridines chlorées en position ortho, ce qui expliquerait sa fréquence de résonance, basse relativement à celle de la pyridine chlorée en position méta,

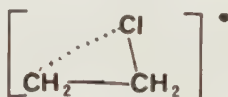
ainsi que la différence entre les valeurs correspondantes du paramètre d'asymétrie. Un tel transfert de l'atome de chlore vers un centre donneur implique, ainsi que nous l'avons vu, une augmentation de la population n_{π} de l'orbitale 3p de l'atome de chlore formant la double liaison, et un abaissement de la population n_{σ} de l'orbitale 3p formant la liaison σ . Cependant à partir des valeurs du paramètre d'asymétrie (η) on peut calculer les constantes de couplage quadripolaire (c.c.q) ainsi que les populations n_{π} et n_{σ} , dans l'approximation de Townes et Dailey et les relations (II.17) et (IV.1). Le tableau IV-E.5 résume ces calculs :

Tableau IV-E.5 - Calcul de populations n_{σ} et n_{π}

Composé	Fréquence à 299°K (MHz)	η	c.c.q (MHz)	n_{π}	n_{σ}
2,6-Cl ₂ C ₅ H ₃ N	33,850	0,118	67,54	0,04 4 34	1,36 0 3
3,5-Cl ₂ C ₅ H ₃ N	34,773	0,086	69,37	0,03 6 2	1,34 9 8

Ce calcul indique que, non seulement les valeurs calculées pour la population n_{π} des atomes de chlore sur la 2,6-dichloropyridine mais également celles de n_{σ} sont plus élevées que celles de la 3,5-dichloropyridine. Ceci signifie que le déplacement de la charge négative vers les atomes de chlore de la 2,6-dichloropyridine est plus importante que vers ceux de la 3,5-dichloropyridine, malgré le fait que dans la 2,6-dichloropyridine les atomes de chlore sont plus proches du centre électro-attracteur que dans la 3,5-dichloropyridine. Il y a donc un parfait accord entre les mesures expérimentales et l'hypothèse d'un transfert de charge de l'atome d'azote vers les atomes de chlore de ces composés chlorés en position α . Une étude cristallographique de ces deux composés serait, dans ce contexte, d'un grand intérêt. Ce résultat pourrait paraître surprenant s'il n'y avait pas

d'autres indications sur une forte interaction entre une liaison C-Cl et des électrons non liants d'un atome voisin. Ainsi les chloroéthers adoptent la configuration gauche plutôt que la configuration trans, /97/, le couplage quadripolaire de cet atome de chlore dans des éthers cycliques est beaucoup plus faible dans la position gauche que dans la position trans /99/ et le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ adopte une configuration qui incite à croire que sa structure électronique est mieux représentée par /98/ :



Pour voir si les valeurs, souvent excessives, relevées dans les sections précédentes, ne proviennent pas d'une mauvaise géométrie de départ, nous avons étudié les effets produits par le changement des divers paramètres géométriques (choisis somme toute assez arbitrairement). Nous avons également comparé les valeurs obtenues selon les diverses versions de la méthode CNDO. En reprenant le calcul pour la 2- et la 3-chloropyridine ainsi que pour la 4-chloropyridine. H^+ avec la même géométrie que celle du tableau IV-E.1, mais selon la version CNDO/2 - sans orbitales d -, nous obtenons les résultats portés dans le tableau IV-E.6. Sur le même tableau le calcul de 4-chloropyridine

Tableau IV-E.6

Composé	ν_{CNDO}	$\nu_{\text{CNDO/2}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\alpha_{\text{CNDO/2}}$ (°)
$2\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	31,47	35,37	34,19	13,07
$3\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	34,28	38,46	35,24	27,85
$4\text{ClC}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	38,98	42,73	34,95	0
$4\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N}$	32,89	36,77	34,89	0

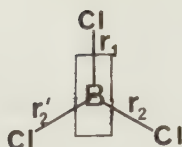
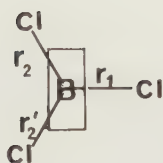
a été refait pour une nouvelle géométrie (en prenant cette fois-ci les paramètres donnés par Rérat pour le chlorhydrate de pyridine) et selon CNDO/2. Si nous comparons toutes ces valeurs avec les valeurs expérimentales, nous constatons qu'il n'y a pas une amélioration marquée sur les résultats calculés.

Nous avons également étudié l'influence de la variation de la configuration du groupement BCl_3 sur la fréquence de résonance calculée de l'atome de chlore du ligand. Pour une géométrie fixe de la molécule de 4-chloropyridine, nous avons choisi trois différentes dispositions de la molécule BCl_3 et calculé dans chaque cas, la constante de couplage quadripolaire et la fréquence de résonance de l'atome de chlore de la 4-chloropyridine complexé. Toutes ces valeurs sont portées sur le tableau IV-E.7.

Tableau IV-E.7 - Calcul des fréquences de résonance de la $4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{BCl}_3$, pour diverses dispositions du groupe BCl_3

Configuration	ν (MHz)	$\nu_{\text{exp.}}$
A-1	38,69	36,58
A-2	39,19	
B	38,68	

Les configurations du groupe BCl_3 correspondant à A-1, A-2 et B sont indiquées sur le tableau ci-dessous. On peut noter que quelle que soit la configuration, (A) ou (B), du groupe BCl_3 relativement au plan de la molécule organique, la fréquence calculée reste inchangée, alors que la variation des angles ou des paramètres r est plus sensiblement ressentie sur cette fréquence.



Configuration A-1

Dimensions identiques à la configuration B

Configuration A-2

$$\begin{aligned} r_1 &= 1,832 \text{ \AA} \\ r_2 &= r'_2 = 1,830 \text{ \AA} \\ \angle r_2 r'_2 &= 112^\circ \\ \angle r_1 r'_2 &= \angle r_1 r_2 = 111,9^\circ \\ \angle r_1 r_{BN} &= 106,7^\circ \\ \angle r_2 r_{BN} &= \angle r'_2 r_{BN} = 106,9^\circ \end{aligned}$$

Configuration B

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2 = r'_2 = 1,830 \text{ \AA} \\ \angle r_1 r_2 &= 109^\circ \\ \angle r_1 r'_2 &= \angle r_2 r'_2 = 109^\circ \\ \angle r_1 r_{BN} &= 109,9^\circ \\ \angle r_2 r_{BN} &= \angle r'_2 r_{BN} = 109,9^\circ \end{aligned}$$

On se serait attendu à un changement plus marqué entre le cas A-1 et le cas B. En effet, le plan de symétrie est le plan nodal d'un système π ; les liaisons B-Cl qui ne se trouvent pas dans ce plan moléculaire, peuvent être affectés par l'hyperconjugaison entre la liaison σ et le système π du ligand organique, avec une interaction maximum pour la liaison BCl_1 de la configuration (A), qui est perpendiculaire au plan du système π . Un tel transfert de charge vers le groupe BCl_3 tend à diminuer l'énergie totale du système. Il serait plus faible dans le cas de la configuration (B) que dans celui de la configuration (A), ce qui devrait influencer la fréquence de résonance des atomes du ligand organique directement relié au système π .

Pour les trois configurations du groupe BCl_3 mentionnés ci-dessus, nous avons également calculé les constantes de couplage quadripolaire et les paramètres d'asymétrie des atomes de chlore appartenant au groupe BCl_3 , ainsi que la fréquence de résonance déduite des deux paramètres précédents. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV-E.8 :

Tableau IV-E.8 - Calcul théorique de fréquences de résonance quadripolaire et paramètre d'asymétrie de ^{35}Cl du groupe BCl_3 complexé

$4 \text{ ClC}_5\text{H}_4\text{N}.\text{BCl}_3$	$\frac{e^2 Qq_{zz}}{h}$ (MHz)	η (%)	ν (MHz)
Configuration: A-1	- 54,58	0	27,29
	- 54,58	0	27,29
	- 55,96	0,18	27,98
Configuration: A-2	- 54,82	0	27,41
	- 54,82	0	27,41
	- 56,25	0,15	28,07
Configuration: B	- 54,29	0	27,15
	- 55,75	0	27,87
	- 55,75	0,25	27,87

Les fréquences de résonance mesurées sont de 21,561 MHz et 21,649 MHz, dans un rapport d'intensité 2:1. La comparaison entre ces valeurs expérimentales et les valeurs calculées montre un décalage important qui dépend peu des variations des paramètres géométriques choisis ainsi que des diverses configurations du groupe BCl_3 . La valeur du paramètre d'asymétrie reportée présente cependant un certain intérêt puisqu'elle donne l'ordre de grandeur des paramètres de ces atomes, et justifie le fait que nous avons négligé ce terme dans nos raisonnements précédents, faute d'avoir pu l'évaluer expérimentalement.

Ces programmes calculent également pour la géométrie imposée, l'énergie totale de la molécule. La différence ΔE entre ces énergies, calculées pour les deux configurations A et B de 4-chloropyridine. BCl_3 (vues ci-dessus), correspond à l'énergie potentielle nécessaire pour que la rotation puisse avoir lieu. Pour la configuration A la valeur de l'énergie totale calculée est de 118,4321 u.a., et pour la configuration B, 118,4315 u.a., d'où

$$\begin{aligned} \Delta E &= 28,39 \cdot 10^{-22} \text{ Joule /molécule} \\ &= 0,408 \text{ Kcal./Mole} \end{aligned}$$

Cette valeur correspond évidemment à la barrière de rotation pour la molécule isolée. La différence entre cette valeur et celle calculée dans la section IV-D à partir des mesures expérimentales (11,2 Kcal/Mole) provient probablement des interactions intermoléculaires dans le réseau solide, qui entravent la rotation du groupe BCl_3 .

Plusieurs conclusions ressortent de cette étude théorique. Tout d'abord les résultats relatifs obtenus sont en accord avec l'expérience. L'étude comparative entre des composés semblables garde toute sa validité, même si les valeurs obtenues sont, isolément, sujettes à caution. En plus du fait que cette étude théorique n'a pas été en désaccord avec les raisonnements faits précédemment, nous avons vu qu'elle a permis d'aller plus loin dans certains d'entre eux. Il est indéniable que la représentation quantique qui découlerait d'une telle étude faite sur des molécules de structure parfaitement déterminée, donnerait une description plus exacte des réarrangements électroniques, que celle déduite des valeurs expérimentales et comportant des approximations inévitables.

CONCLUSION

Dans la discussion précédente nous avons exposé la variété d'informations que la spectroscopie RQN peut apporter sur la structure des complexes donneur-accepteur. Entre autres elle peut détecter les atomes chimiquement inéquivalents et, de là, distinguer deux conformations d'un complexe. Ce qui est encore plus important, elle peut différencier les complexes donneur-accepteur des produits d'addition, par exemple des complexes de BCl_3 avec certains nitriles. De même, elle nous renseigne sur le degré d'ionicité de la liaison donneur-accepteur, la perturbation provoquée par la complexation sur la structure électronique des deux partenaires et, par une étude de température, peut nous informer quant aux mouvements intramoléculaires tels que la rotation du groupe BCl_3 .

Une étude comparative entre des composés suffisamment semblables pour que l'effet du champ cristallin puisse être considéré comme constant a permis les conclusions suivantes.

L'étude des fréquences du ^{35}Cl dans le trichlorure de bore et le pentachlorure d'antimoine complexés a mis en évidence que, bien que les déplacements des fréquences soient faibles, ils reflètent néanmoins la force de la liaison donneur-accepteur, d'où on peut déduire une échelle du pouvoir complexant des divers donneurs. Dans certains cas les mesures des fréquences de l'atome accepteur ($^{121},^{123}\text{Sb}$) ont confirmé cette échelle.

La complexation produit des changements considérables sur la fréquence de résonance d'un atome adjacent au centre donneur. Ces changements s'atténuent rapidement lorsque la distance entre les atomes de chlore et le centre donneur augmente. Cependant là encore la nature de l'accepteur a peu d'effet sur ces déplacements des fréquences.

L'étude de la fréquence en fonction de la température nous a permis d'évaluer la barrière de rotation interne des groupes BCl_3 dans les complexes des pyridines chlorées et $-\text{CCl}_3$ dans les chlorotrichlorotoluènes.

Des calculs théoriques basés sur la méthode d'approximation CNDO ont montré un bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Ils indiquent la possibilité d'une forte interaction entre le chlore et l'azote dans la 2-chloropyridine et ses complexes. Dans ce contexte l'apport d'une étude cristallographique serait considérable.

L'inconvénient principal de l'atome de chlore provient de la difficulté de déterminer son paramètre d'asymétrie. Cette difficulté pourrait être surmontée par des développements techniques tels que la méthode d'impulsions, ou par l'utilisation d'un noyau de spin supérieur à $3/2$, tel que ^{127}I . Un autre inconvénient provient du fait que le chlore n'est jamais directement impliqué dans la liaison donneur-accepteur; une étude plus étendue des couplages des atomes tels que ^{11}B , ^{27}Al , ^{69}Ga , ^{75}As et ^{121}Sb serait profitable.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ J.GAY-LUSSAC Mémoires de la société d'Arcueil
2, 211 (1809)
- /2/ H.DAVY Phil. Trans. 30, 365 (1812)
- /3/ B.P.SUSZ Bull. Soc. Chim. France, 2671 (1965)
J.C.JACCARD et B.P.SUSZ - Helv. 50, 96 (1967)
R.WEBER et B.P.SUSZ- Helv. 50, 2226 (1967)
B.PETITPIERRE et B.P.SUSZ- Helv. 50, 396 (1967)
B.P.SUSZ et R.WEBER- Helv. 53, 2085 (1970)
R.GIALLONARDO et B.P.SUSZ- Helv. 54 1400 (1971)
- /4/ J.M.LE CARPENTIER et P.WEISS- Acta Cryst. B.28, 1421, 1430
1437, 1442 (1972)
- /5/ H.G.DEHMELT J. Chem. Phys., 21, 380 (1953)
- /6/ H.SCHULER et T.SCHMIDT, Z. Physik., 94, 457 (1935)
- /7/ H.B.G.CASIMIR, Arch. Musée Teyler III, 8, 201, (1936)
- /8/ H.G.DEHMELT et H.KRUGER, Naturwissenschaften, 37, 111 (1950)
- Z. Phys. 129, 401, (1951)
- /9/ J.BLATT et W.WEISSKOPF, Theoretical Nuclear Physics, p.23à
30, J. WILEY, New-York (1952)
- /10/ H.G.DEHMELT, Am. J. Phys. 22, 110 (1954)
- /11/ T.P.DAS et E.L.HAHN- "Solid state physics- Suppl. 1, N.Q.R.
spectroscopy ", Acad.Press, N.Y (1958)
- /12/ A.WEISS "Topics in Current Chemistry NQR ", 30
Spinger-Verlag (1972)
- /13/ Y.MORINO et M.TOYAMA- J. Chem. Phys. 35, 1289 (1961)
- /14/ I.LINDGREN, "Perturbed Angular Correlations", eds. E.
Karlsson, E.Matthias et K. Siegbahn)-
North- Holland Publishing Co (1964)
- /15/ C.FROESE, "Hartree-Fock parameters", J. Chem. Phys.
45, $n^0=5$, 1417 (1966)
- /16/ C.H.TOWNES et A.L.SCHAWLOW- "Microwave Spectroscopy ", Mc Graw-
Hill Book Company, Inc., chapitre 9, (1955)
- /17/ C.H.TOWNES et B.P.DAILEY- J. Chem. Phys. 17, 782 (1949)
- /18/ C.H.TOWNES et B.P.DAILEY- J. Chem. Phys. 23, 118 (1955)
- /19/ H.BAYER Z. Physik, 130, 227 (1951)

- /20/ T.KUSHIDA J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-19 327(1955)
/21/ T.KUSHIDA, G.B.BENEDEK et N.BLOEMBERGEN, Phys. Rev., 104,
1364 (1956)
/22/ H.S.GUTOWSKY et G.A.WILLIAM, Phys. Rev. 105,464 (1957)
/23/ R.J.C.BROWN J. Chem. Phys. 32, 116 (1960)
/24/ I.ICHISHIMA J. Chem. Soc. Japan 71, 607 (1950)
/25/ W.KYNASTON, B.E.LARCOMBE et H.S.TURNER, J. Chem. Soc. 1772
(1960)
/26/ J.P.LAURENT Ann. Chim. (Paris) 6,677 (1961)
/27/ A.A.PALCO J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 287 (1965)
/28/ W.GERRARD, M.F.LAPPERT, H.PYSZORA et J.W.WALLIS, J. Chem.
Soc. 2182 (1960)
/29/ A.R.KATRITZKY, J. Chem. Soc., 2049 (1959)
/30/ K.HENSEN, K.P.MESSER et P.PICKEL, Chem. Ber. 103 2091 (1970)
/31/ C.M.BAX, A.R.KATRITZKY et L.E.SUTTON, J. Chem. Soc. 1254
(1958)
/32/ H.J.COERVER et C.CURRAN, J. Am. Chem. Soc. 80 3522 (1958)
/33/ A.MELLER et A.OSSKO, Monatshefte für Chemie 100, 1187 (1969)
/34/ A.MELLER et W.MARINGGELE, Monatshefte für Chemie, 99,
2504, (1968)
/35/ B.CHEVRIER, J.M.LE CARPENTIER et R.WEISS, Acta Cryst. B.28
2667 (1972)
/36/ H.L.RICE et T.E.LONDERGAN, J. Am. Chem. Soc. 77,4678 (1955)
/37/ M.MURAKAMI et E.MATSUMURA, J. Chem. Soc. Japan, 70,393,
(1949)
/38/ E.A.C.LUCKEN, J. Chem. Soc., 4963 (1962)
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 1 397 (1963)
/39/ F.WILD "Characterisation of Organic Compounds",
Cambridge University Press (1960)
/40/ M.BIGORGNE, J. Organomet. Chem. 2 68 (1964)
/41/ P.N.GATES, E.J.Mc LAUCHLAN et E.F.MOONEY, Spect. Acta, 21,
1445 (1965)
/42/ A.FRATIELLO et R.E.SCHUSTER, Inorg. Chem. 8 1581 (1968)
/43/ S.ARDJOMAND et E.A.C.LUCKEN, Helv., 54 177 (1971)
/44/ R.LIVINGSTON, J. Chem. Phys. 57, 496 (1953)
/45/ M.A.ROLLIER et A.RIVA- Gazz. Chim. Ital. 77 361(1957)

- /46/ D.C.DOUGLASS, Thesis, Cornell University (1957)
- /47/ R.LENK et E.A.C.LUCKEN, Observations non publiées
- /48/ B.SWANSON , D.F.SHRIVER et J.A.IBERS, Inorg. Chem. 8 n°=10, 2182 (1969)
- /49/ Von HEINZ HESS, Acta Cryst., B.25, 2338 (1969)
- /50/ F.A.COTTON et J.R.LETO, J. Chem. Phys. 30, 993 (1959)
- /51/ F.C.A. STONE , Chem. Revs. 58, 101 (1958)
- /52/ M.RAPLANSKY et M.A.WHITEHEAD, Canad. J. Chemistry, 48, 697 (1970)
- /53/ J.A.S.SMITH et D.A.TONG, J. Chem. Soc. 178 (1969)
- /54/ D.A.TONG, Chem. Commun. 790 (1969)
- /55/ C.W.FRYER et J.A.S.SMITH, J. Organometall. Chemistry, 18, P.35, (1969)
- /56/ M.J.S.DEWAR et E.A.C.LUCKEN , J. Chem. Soc.London, 2653(1958)
- /57/ P.J.BRAY , J. Chem. Phys. 25 , 1286 (1956)
- /58/ P.J.BRAY , S.MOSKOWITZ, H.O.HOOPER, R.G.BARNES et S.L.SEGEL, J. Chem. Phys. 28, 99 (1958)
- /59/ P.BUCCI, P.CECCHI et A.COLLEGIANI, J. Am. Chem. Soc. 87, 3027 (1965)
- /60/ P.J.BRAY, J. Chem. Phys. 23, 220 (1955)
- /61/ E.A.C.LUCKEN, J. Chem. Soc., 2954 (1959)
- /62/ H.HOOPER et P.BRAY, J. Chem. Phys. 33, 334 (1960)
- /63/ H.C.ALLEN, J. Am. Chem. Soc. 74, 6074, (1952)
- /64/ J.D.GRAYBEAL ET P.J.GREEN, J. Phys. Chem. 73 2947 (1969)
- /66/ P.LOVE, J. Chem. Phys. 39, 3044 (1963)
- /67/ A.ABRAGAM "Les Principe du Magnétisme Nucléaire" p.234 et suivants (1961), Presses Universitaires de France.
- /68/ P.A.CASABELLA, J. Chem. Phys. 40 , 149 (1964)
- /69/ B.SWANSON, D.F.SHRIVER et J.A.IBERS , Inorg. Chem., 8 ,2182 (1969)
- /70/ M.BURGARD et E.A.C.LUCKEN, J, Mol. Structure, 14, 397 (1972)
- /71/ M.BURGARD, J. Mac CORDICK et E.A.C.LUCKEN, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8 , 185 (1972)
- /72/ R.G.GILLESPIE et J.S.HARTMAN, Canad. J, Chemistry 46, 2147, (1968)

- /73/ S.BESNAINOU, BRYAN THOMAS et S.BRATOZ, J. of Mol. Spect.,
21 , 113 (1966)
- /74/ P.A.CASABELLA, P.J.BRAY, J. Chem. Phys. 28 , 1182 (1958)
- /75/ P.A.CASABELLA, P.J.BRAY, Bull. Am. Phys. Soc., serII, 2 ,
225 (1957)
- /76/ J.D.GRAYBEAL, C.D.CORNWELL, J. Phys. Chem. 62 483 (1958)
- /77/ A.MELLER et W.MARINGELE, Mh. Chem. 101 753 (1970)
- /78/ G.K.SEMIN, T.A.BABUSHKINA et G.G.JAKOBSON, "Applicaton
de la RQN à la chimie" (en russe), édition
"Chimie", Léningrad (1972)
- /79/ S.M.OHLBERG, J. Am. Chem. Soc., 81, 811 (1959)
- /80/ R.F.SCHNEIDER et J.V.Di LORENZO, J. Chem. Phys. 47 2343 (1967)
- /81/ R.D.LYNCH et T.C.WADDINGTON, International Symposium on NQR
Spectroscopy in London (1972)
- /82/ D. Mc CALL, H. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 21, 1300, (1953)
- /83/ M.J.DEWAR et M.L.HERR, Tetrahedron 27 2377 (1971)
- /84/ R.G.BARNES et J.P.BRAY, J.Chem.Phys. 27, 551, (1957)
- /85/ H.BINAS, Z. Anorg. Allg. Chem., 352, 271 (1967)
- /86/ M.T.ROGERS et J.A.RYAN, J. Phys. Chem. 72 1340, (1968)
- /87/ C.BRANDEN et I.LINDQVIST, Acta Chem. Scand. 17 353 (1963)
- /88/ C.H.TOWNES et A.L.SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy , p.243
Mc Graw-Hill, New-York (1957)
- /89/ Y. AYANT, Ann. de Phys. 10 , 487 (1955)
- /90/ T.KIICHI, N.NAKAMURA et H.CHIHARA, J.of Mag. Res. 6 516 (1972)
- /91/ L.PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", 3^{ième} éd.
Cornell University Press ITHACA, N.Y (1960)
- /92/ D.R.HARTREE Proc. Camb. Phil. Soc. 24 89 (1928)
V.FOCK Zs. Phys. 61 126 (1930)
- /93/ C.C.J.ROOTHAAN Rev. Mod. Phys. 23 69 (1951)
- /94/ J.A.POPLE, D.P.SANTRY et G.A.SEGAL, J. Chem. Phys. 43 S.129
J.A.POPLE et G.A.SEGAL, J. Chem. Phys. 43 S.L36 (1965)
J. Chem. Phys. 44 3289 (1966)
- /95/ R.J.BOYD et M.A.WHITEHEAD, J. Chem. Soc. 73 (1972)
- /96/ B.BAX, L. HANSEN-NYGAARD, et J.RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol.Spect.,
2 361 (1958)
- /97/ R.RERAT, Acta Cryst. 15 427 (1962)
- /96/ H.HESS, Acta Cryst., B 25 2338 (1969)

- /97/ M.C.PLANJE, L.H.TONEMAN et G.DALLINGA, Rec. Trav. Chim.
Pays-Bas , 84232 (1965)
R.G.Jones et W.J.ORVILLR-THOMAS, J. Chem. Soc. 692 (1964)
- /98/ I.H.ELSON, K.S.CHEN et J.K.KOCHI, Chem. Phys. letters 21
72 (1973)
I.BIDDLES et A.HUDSON, Chem.Phys. letters 18 45 (1973)
- /99/ Z.ARDALAN et E.A.C.LUCKEN, Helv. 56 1715 (1973)

